

## NANOPARTIKULÄRES UV-SCHUTZMITTEL MIT SILICIUMDIOXIDBESCHICHTUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft nanopartikuläre UV-Schutzmittel, deren Herstellung und Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter neue Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzmittel bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung bei der obengenannten kosmetischen Anwendung.

Es ist bekannt, dass durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und dass Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter Bezeichnung UV-B bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können. Die UV-B-Strahlung sollte deshalb ausgefiltert werden.

Es ist ferner bekannt, dass UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Falle von empfindlicher Haut oder Haut, die kontinuierlich Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. UV-A-Strahlung bewirkt insbesondere einen Verlust der Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

In der Kosmetik wurden bis jetzt zahlreiche organische Sonnenschutzfilter angegeben, welche die schädliche UV-A-Strahlung mehr oder weniger selektiv absorbieren können.

Eine diesbezüglich besonders interessante Gruppe von UV-A-Filtern besteht gegenwärtig aus den Dibenzoylmethanderivaten, insbesondere 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, die ein starkes intrinsisches Absorptionsvermögen aufweisen. Diese Dibenzoylmethanderivate, die derzeit als im UV-A-Bereich wirksame Filter an sich wohlbekannte Produkte sind, sind insbesondere in den

französischen Patentanmeldungen FR-A-2 326 405 und FR-A-2 440 933 sowie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 114 607 beschrieben. Das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan ist im Übrigen gegenwärtig unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Fa. Merck im Handel erhältlich.

5

Diese Dibenzoylmethanderivate können mit einem UV-B-Filter kombiniert werden, um einen vollständigen Schutz über das gesamte Spektrum des Sonnenlichts im UV-Bereich zu erhalten.

10

Es ist ferner bekannt, dass durch die Zugabe eines anorganischen Pigments und insbesondere eines Pigments von Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) die Lichtschutzeigenschaften der Sonnenschutzmittel, die UV-Filter enthalten, verbessert werden können.

15

Deshalb ist die Kombination von Dibenzoylmethanderivaten und nanopartikuläre Metalloxiden von Metalloxiden auf dem Gebiet der Sonnenschutzmittel sehr geschätzt.

20

Es zeigt sich aber, dass die Kombinationen von Dibenzoylmethanderivaten und anorganischen nanopartikuläre Metalloxiden und insbesondere die Kombination von 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und Metalloxiden mehrere Nachteile aufweisen, die sich nicht nur auf die Art und damit die Qualität der Produkte, die sie enthalten, sondern auch auf ihre Attraktivität für die Verbraucher auswirkt. Bei den Zusammensetzungen, die diesen Typ von Kombination enthalten, wird zum einen häufig ein verstärkter Abbau von Dibenzoylmethanderivaten in Formulierungen beobachtet, wenn Titandioxid-Partikel anwesend sind. Zum anderen entstehen in kosmetischen Formulierungen, welche diese Kombination enthalten immer wieder Schwierigkeiten durch Auskristallisation von komplexen des Dibenzoylmethanderivats. Weiter wird häufig eine Farbänderung beobachtet, die in einer mehr oder weniger intensiven Gelb- oder Rotfärbung der Formulierungen zum Ausdruck kommt. Abgesehen davon, dass dieses Phänomen das Lichtschutzvermögen der Dibenzoylmethanderivate und insbesondere des 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan vermindert, ist diese Färbung aus kosmetischer Sicht natürlich nicht wünschenswert.

30

35

Es wird ferner beobachtet, dass diese Phänomene im Falle der Nanopigmente von  $\text{TiO}_2$  besonders ausgeprägt sind.

Im Stand der Technik wurden bereits verschiedene Versuche, einzelne dieser Probleme zu lösen, angegeben: In der japanischen Patentanmeldung JP61-215314 wurde die Verwendung von Maskierungsmitteln empfohlen, welche unter  
5 Edetinsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäure und/oder den Salzen dieser Säuren ausgewählt sind, um das Phänomen der Gelbfärbung zu vermindern. Diese Lösung ist jedoch nicht völlig zufriedenstellend.

In der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 748 624 wird festgestellt, dass die  
10 Verwendung von nanopartikuläre Metalloxiden von Titandioxid, die mit einem Silicon (Silanderivat oder Siloxanderivat) behandelt sind, die Gelbfärbung, die üblicherweise bei den Sonnenschutzmitteln beobachtet wird, welche herkömmliche Kombinationen vom Typ Dibenzoylmethanderivat/Pigment von  $\text{TiO}_2$  enthalten, deutlich verringert.

Weiter sind aus der Druckschrift WO-A-94/04131 gegenüber Licht stabile Filterzusammensetzungen bekannt, die in wohldefinierten Mengenanteilen ein Dibenzoylmethanderivat in Kombination mit einem Benzylidencampherderivat  
15 enthalten. Nach dieser Druckschrift kann das Dibenzoylmethanderivat durch den Benzylidencampher in den angegebenen Mengenanteilen gegenüber Licht stabilisiert, d.h. seine Zersetzung unter der Einwirkung von UV-Strahlung und insbesondere UV-A-Strahlung eingeschränkt werden. In der gleichen Druckschrift ist angegeben, dass diese photostabilen Zusammensetzungen ferner ein organi-  
20 sches Pigment, das UV-Strahlung abblockt, und insbesondere ein Pigment von Titandioxid enthalten können, das mit einer Verbindung und insbesondere mit einer siliconhaltigen Verbindung umhüllt sein kann.

Trotz dieser Versuche, die oben genannten Probleme bei Kombination von Dibenzoylmethanderivaten mit Metalloxid-Partikeln zu lösen, besteht nach wie vor  
30 Bedarf nach einer Metalloxid-Qualität, die alle genannten Probleme gleichzeitig in befriedigender Weise löst.

Jetzt wurde überraschend gefunden, dass es möglich ist, bestimmte nanopartikuläre UV-Schutzmittel, die eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweisen  
35 in kosmetischen Formulierungen, die Dibenzoylmethanderivate enthalten,

einzusetzen und dabei die genannten Probleme gleichzeitig in befriedigender Weise zu lösen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel, das eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, welches erhältlich ist durch hydrothermale Behandlung eines nanopartikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Siliciumdioxid-Beschichtung.

Als Hydrothermalbehandlung wird das Erhitzen einer wässrigen Lösung, bzw. Suspension oder Dispersion in einem geschlossenen Behälter, gegebenenfalls unter Druck, bezeichnet (vgl. auch Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Band 15, S.117 ff: K.Recker, Einkristallzüchtung).

Unter einem nanopartikulären UV-Schutzmittel wird im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein nanopartikuläres Metalloxid mit Siliciumdioxid-Beschichtung verstanden. Die Kristallitgröße des nanopartikulären Metalloxides in dem nanopartikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode liegt üblicherweise im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären Metalloxides liegen üblicherweise bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und die Breite im Bereich von 8 bis 30 nm.

Als nanopartikuläre Metalloxide kommen dabei für die erfindungsgemäße Verwendung insbesondere Titandioxid, Eisenoxide, Zinkoxid oder auch Ceroxide zum Einsatz, wobei Titandioxid als Metalloxid erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist, da es die erfindungsgemäßen Aufgaben in besonderer Weise erfüllt. Titandioxid kann dabei in Form von Rutil oder Anatas oder in amorpher Form, vorzugsweise aber in Form von Rutil und/oder Anatas, vorliegen. Bevorzugte Primärpartikelgröße liegt im Bereich vom 5 bis 50 nm. Dabei sind die Primärpartikel insbesondere bei Anatas vorzugsweise rund, während Rutil-Primärpartikel häufig in Nadel- oder Spindelform bis hin zu Ovalen („elförmig“) auftreten. Es können erfindungsgemäß jedoch auch runde Rutil-Primärpartikel eingesetzt werden.



Die Siliciumdioxid-Beschichtung soll das nanopartikulären Metalloxid möglichst vollständig bedecken, und da es als UV-Filter jedoch inert ist, dennoch nicht in zu großen Mengen vorliegen. Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn der Siliciumdioxidgehalt bezogen auf das gesamte nanopartikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.

Das resultierende nanopartikuläre UV-Schutzmittel zeigt üblicherweise eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm. Die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären UV-Schutzmittels liegen üblicherweise bei einer Länge von 5 bis 160 nm und einer Breite von 10 bis 70 nm. Vorzugsweise liegt die Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und die Breite im Bereich von 18 bis 40 nm.

Das erfindungsgemäße nanopartikuläre UV-Schutzmittel zeigt dabei vorteilhafte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik hinsichtlich:

- UV-Absorption, insbesondere Breitband- bzw. UV-B-Absorption,
- Transparenz im sichtbaren Licht (VIS),
- gute, insbesondere erhöhte Photostabilität,
- verringerte bzw. verhinderte Photoaktivität,
- hydrophile Oberfläche, gute Einarbeitung und Absetzstabilität in wässrigen Phasen;
- Silica-Oberfläche, die ggf. leicht, mit bekannten Techniken hydrophob modifiziert werden kann,
- leichte Dispergierbarkeit in wässrigen und öligen Phasen,
- In Kombination mit Dibenzoylmethan-Derivaten, insbesondere:
  - o verringerte Verfärbung der Formulierung und/oder
  - o nachlassende Verfärbung der Formulierung während der Lagerung und/oder
  - o keine oder reduzierte Auskristallisation von Komplexen der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
  - o erhöhte Lagerstabilität der Dibenzoylmethan-Derivate und/oder
  - o verbesserte Lichtschutzwirkung, insbesondere nach Lagerung,

- In Kombination mit Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton, wird keine oder eine gegenüber dem stand der Technik verminderte Destabilisierung des Selbstbräuners beobachtet,
- in Kombination mit Benzophenon-Derivaten, insbesondere 2-Hydroxy-4-Methoxy-Benzophenon, wird eine Stabilisierung der Benzophenon-Derivate beobachtet.

Dabei hat es sich insbesondere gezeigt, dass es zur gleichzeitigen Verwirklichung der oben genannten Vorteile vorteilhaft sein kann, wenn das nanopartikuläre Metalloxid mit Cer oder Eisen, vorzugsweise Eisen, dotiert ist.

In einer anderen ebenfalls bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist das nanopartikuläre Metalloxid jedoch frei von Dotierstoffen.

Die nachlassende Verfärbung der Formulierung während der Lagerung bei Kombination mit Dibenzoylmethanderivaten zeigt sich dabei bei allen üblichen Lagertemperaturen für kosmetische Formulierungen, insbesondere bei 4°C, Raumtemperatur und 50°C. Diese positive Wirkung beginnt direkt nach Herstellung der Formulierung. Eine erneute Intensivierung der Verfärbung tritt - soweit bislang bekannt - in der üblichen Lebensdauer einer kosmetischen Formulierung nicht ein.

Wie bereits oben erwähnt, werden die nanopartikulären UV-Schutzmittel mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften beispielsweise erhalten, wenn ein bestimmtes Herstellverfahren eingehalten wird.

Entsprechend ist ein Verfahren zur Herstellung eines nanopartikulären Metalloxids mit Lichtschutzeigenschaften, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- a) ein nanopartikuläres Metalloxid hydrothermal behandelt wird und
- b) anschließend eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufgebracht wird,

ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Wie bereits oben ausgeführt kann es bei diesem Verfahren bevorzugt sein, wenn das in Schritt a) eingesetzte nanopartikuläre Metalloxid ein nanopartikuläres Titandioxid ist, das vorzugsweise mit Eisen dotiert sein kann.

Die Hydrothermalbehandlung wird dabei vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 360°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 220°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 200°C durchgeführt.

5 Durch die Hydrothermalbehandlung kommt es zur Ausbildung stabiler Nano-Kristallite mit gleichmäßiger Größe und Form. Bei niedrigen Temperaturen entstehen „nadelförmige“ Kristallite. Mit zunehmender Temperatur verrunden die Kristallite. Es bilden sich ovale Formen, die bis zu runden Partikeln bei sehr hohen Temperaturen gehen. Zusätzlich kommt es zu einem gleichmäßigem  
10 Kristallwachstum, was zu einer Erniedrigung der Reaktivität und Photoaktivität führt.

Vorteile der Hydrothermalbehandlung gegenüber einer üblichen thermischen Behandlung (Temperaturbehandlung eines getrockneten Pulvers) sind :

- 15
- Ausbildung gleichmäßiger Kristallitgrößen mit enger Kornverteilung
  - Verhinderung von Sintereffekten (Bildung von unerwünschten Aggregaten)

20 Die Siliciumdioxid-Beschichtung in Schritt b) wird vorzugsweise als Sol-Gel-Prozess durchgeführt, wobei insbesondere bevorzugt eine Wasserglaslösung zu einer Suspension des Metalloxids gegeben wird.

25 Dabei wird der Sol-Gel-Prozess in einer vorteilhaften Variante der vorliegenden Erfindung bei konstant gehaltenem pH-Wert durchgeführt. Der konstant gehaltene pH-Wert kann in einem Bereich von pH 2 bis pH 11 liegen, wobei der pH-Wert vorzugsweise im Bereich von pH = 5 bis pH = 8, insbesondere bevorzugt im Bereich von pH = 6 bis pH = 7 liegt.

30 Eine weitere vorteilhafte Variante der vorliegenden Erfindung ist die Gesamtzugabe des zur Nachbehandlung notwendigen Wasserglases bei einem pH = 7 bis pH = 11 ohne pH-Konstanthaltung. Anschließend wird der pH-Wert auf einen Wert von pH = 5 bis pH = 8, vorzugsweise auf pH = 6 bis pH = 7 abgesenkt.

35 Weiter ist es bevorzugt, wenn Schritt b) bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 110°C durchgeführt wird.

Bei allen genannten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Reifezeit nach beendeter Beschichtung vorteilhaft. Die Reifezeit sollte zwischen 1 h und 8 h, bevorzugt 2 h bis 4 h betragen und bei einer Temperatur von 50°C bis 110°C durchgeführt werden.

Weiter kann es im Hinblick auf die bei der späteren Verarbeitung erwünschten Agglomeratgrößen von Vorteil sein, wenn das Produkt nachträglich vermahlen wird. Hier können die üblichen bei nanopartikulären Materialien verwendbaren Mahltechniken eingesetzt werden.

Aufgrund der oben genannten Vorteile ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften, welche mindestens ein erfindungsgemäßes nanopartikuläres UV-Schutzmittel enthält.

Bei den Zubereitungen handelt es sich in einer Erfindungsvariante vorzugsweise um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind aus der Gruppe Fasern, Textilien, einschließlich deren Beschichtungen, Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien und Verpackungen für den Schutz von Lebensmitteln, Pflanzen oder technischen Gütern ausgewählt.

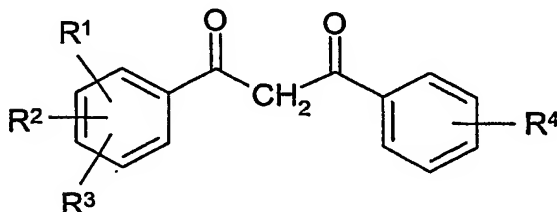
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend die Verwendung eines erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittels oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einarbeitung in Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

Neben den bereits oben genannten Vorteilen kann der Einsatz der erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittel in Zubereitungen, die Emulsionen sind, insbesondere auch zur Stabilisierung der Emulsion beitragen.

Dadurch kann in der Regel der Einsatz von Emulgatoren verringert werden oder im Einzelfall (Pickering-Emulsion), sogar ganz auf den Einsatz von Emulgatoren verzichtet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind daher auch emulgatorfreie Emulsionen, welche die erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittel enthalten.

Bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Dibenzoylmethanderivat. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Dibenzoylmethanderivate sind, wie bereits gezeigt, an sich bereits wohlbekannte Produkte, die insbesondere in den oben genannten Druckschriften FR-A-2 326 405, FR-A-2 440 933 und EP-A-0 114 607 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Dibenzoylmethanderivate können insbesondere unter den Dibenzoylmethanderivaten der folgenden Formel ausgewählt sein:



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$ , die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_{1-8}$ -Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_{1-8}$ -Alkoxygruppe bedeuten. Gemäß der vorliegenden Erfindung können selbstverständlich ein Dibenzoylmethanderivat oder mehrere Dibenzoylmethanderivate verwendet werden. Von den Dibenzoylmethanderivaten, auf die sich die vorliegende Erfindung spezieller bezieht, können insbesondere:

- 2-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Isopropyldibenzoylmethan,
- 4-tert.-Butyldibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyldibenzoylmethan,
- 2,5-Dimethyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan,

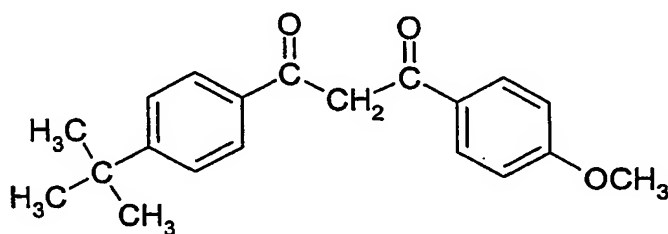
- 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-isopropyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyl-4'-methoxydibenzoylmethan

und

- 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan

genannt werden, wobei diese Aufzählung nicht einschränkend ist.

Von den obengenannten Dibenzoylmethanderivaten wird erfindungsgemäß insbesondere das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und insbesondere das unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Firma Merck im Handel befindliche 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan bevorzugt, wobei dieses Filter der folgenden Strukturformel entspricht:



Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Dibenzoylmethanderivat ist das 4-Isopropyldibenzoylmethan.

Weitere bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Benzophenon oder Derivat des Benzophenon, wie insbesondere bevorzugt 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40).

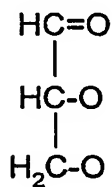
Das oder die Dibenzoylmethanderivat(e) oder das oder die Benzophenonderivat(e) können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengenanteilen vorliegen, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die im Bereich von 0,3 bis 5 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

Aufgrund der oben genannten Vorteile ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen nanopartikulären Metalloxids mit Lichtschutzeigenschaften zur Stabilisierung von UV-Filtern, insbesondere Dibenzoylmethan und Derivaten des Dibenzoylmethan bzw. Benzophenon und Derivaten des Benzophenon.

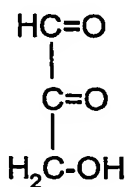
Weiter kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Zubereitungen weitere anorganische UV-Filter enthalten. Hierbei sind sowohl solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex® T-AQUA), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Cerioxide bevorzugt. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet. Insbesondere kann es dabei bevorzugt sein, wenn In Emulsionen in einer Phase ein erfindungsgemäßes nanopartikuläres UV-Schutzmittel und in der anderen Phase ein weiterer anorganischer UV-Filter enthalten ist.

In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner.

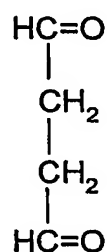
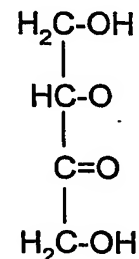
Als vorteilhafte Selbstbräuner können unter anderem eingesetzt werden:



Glycerolaldehyd

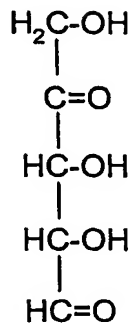


Hydroxymethylglyoxal

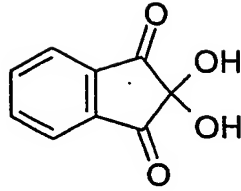
 $\gamma$ -Dialdehyd

Erythrulose

- 12 -

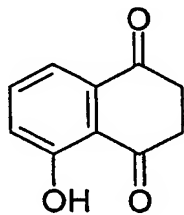


6-Aldo-D-Fructose



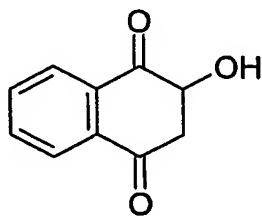
Ninhydrin

5 Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird



5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon)

10 sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

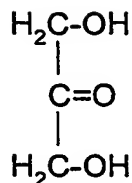


2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson)

15

Ganz besonders bevorzugt ist das 1,3-Dihydroxyaceton (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker und dessen Derivate.





1,3-Dihydroxyacetone (DHA)

Die Verwendung eines erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmittels zur Stabilisierung von Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyacetone oder Dihydroxyacetonderivaten ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün
Acid Green 1	10020	Grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	Gelb
Pigment Yellow 1	11680	Gelb
Pigment Yellow 3	11710	Gelb
Pigment Orange 1	11725	Orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	Orange
Solvent Red 3	12010	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	Rot
Pigment Red 3	12120	Rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	Rot
Pigment Red 112	12370	Rot
Pigment Red 7	12420	Rot
Pigment Brown 1	12480	Braun
4-(2'-Methoxy-5'sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid	12490	Rot
Disperse Yellow 16	12700	Gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	Gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	Orange
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure	14700	Rot
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure	14720	Rot
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	Rot
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	Orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15525	Rot
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	Rot
1-(4', (8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	Rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	Rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	Rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure	15865	Rot
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	Rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	Orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	Gelb
Allura Red	16035	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Orange 10	16230	Orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	Rot
8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosäure	17200	Rot
Acid Red 1	18050	Rot
Acid Red 155	18130	Rot
Acid Yellow 121	18690	Gelb
Acid Red 180	18736	Rot
Acid Yellow 11	18820	Gelb
Acid Yellow 17	18965	Gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure	19140	Gelb
Pigment Yellow 16	20040	Gelb
2,6-(4'-Sulfo-2'',4''-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol	20170	Orange
Acid Black 1	20470	Schwarz
Pigment Yellow 13	21100	Gelb
Pigment Yellow 83	21108	Gelb
Solvent Yellow	21230	Gelb
Acid Red 163	24790	Rot
Acid Red 73	27290	Rot
2-[4'-(4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	27755	schwarz
4-[4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure	28440	Schwarz
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Orange
Food Yellow	40800	Orange
trans- $\beta$ -Apo-8'-Carotinaldehyd (C <sub>30</sub> )	40820	Orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C <sub>30</sub> )-ethylester	40850	Orange
Canthaxanthin	40850	Orange

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Acid Blue 1	42045	Blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4''-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	Blau
4-[(4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethyl-N-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	Grün
Acid Blue 7	42080	Blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	Blau
Acid Green 9	42100	Grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium	42170	Grün
Basic Violet 14	42510	Violet
Basic Violet 2	42520	Violet
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4''-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium	42735	Blau
4'-(N-Dimethyl)-amino-4''-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethylfuchsonimmonium	44045	Blau
2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchsonimmonium	44090	Grün
Acid Red 52	45100	Rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2''-carboxyphenyl)-xantheniumsalz	45190	Violet
Acid Red 50	45220	Rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	Orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	Rot
Solvent Dye	45396	Orange
Acid Red 98	45405	Rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	Rot
4,5-Diodfluorescein	45425	Rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	Rot
Chinophthalon	47000	Gelb
Chinophthalon-disulfosäure	47005	Gelb
Acid Violet 50	50325	Violett
Acid Black 2	50420	Schwarz
Pigment Violet 23	51319	Violett
1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	Rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	Grün
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	Violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	Violett
Acid Violet 23	60730	Violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	Grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	Grün
Acid Blue 80	61585	Blau
Acid Blue 62	62045	Blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	Blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Blau
Vat Orange 7	71105	orange
Indigo	73000	Blau
Indigo-disulfosäure	73015	Blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	Rot
5,5'Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	Rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb
trans-alpha-, bet- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxyderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	Rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
Aluminium	77000	weiß
Tonerdehydrat	77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Ultramarin	77007	blau
Pigment Red 101 und 102	77015	Rot
Bariumsulfat	77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Calciumcarbonat	77220	weiß
Calciumsulfat	77231	weiß
Kohlenstoff	77266	schwarz
Pigment Black 9	77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
	:1	
Chromoxid	77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Pigment Metal 2	77400	braun
Gold	77480	braun
Eisenoxide und -hydroxide	77489	orange
Eisenoxid	77491	rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Eisenoxid	77499	schwarz
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyahoferrat	77510	blau
Pigment White 18	77713	weiß
Mangananimoniumdiphosphat	77742	violett
Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$	77745	rot
Silber	77820	weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß
Zinkoxid	77947	weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
Zuckerkulör		braun
Capsanthin, Capsorubin		orange
Betanin		rot
Benzopyryliumsalzern, Anthocyane		rot
Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
Bromthymolblau		blau

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrerer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und

schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt,  $\beta$ -Carotin oder Cochenille.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner Gelcrèmes mit einem Gehalt an Perlglanzpigmenten. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:

1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
  - "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
  - "Perlmutter" (vermahlene Muschelschalen)
2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid ( $\text{BiOCl}$ )
3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
<b>Silberweiße Perlglanzpigmente</b>	$\text{TiO}_2$ : 40-60 nm	silber
<b>Interferenzpigmente</b>	$\text{TiO}_2$ : 60-80 nm	gelb
	$\text{TiO}_2$ : 80-100 nm	rot
	$\text{TiO}_2$ : 100-140 nm	blau
	$\text{TiO}_2$ : 120-160 nm	grün
<b>Farbglanzpigmente</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	bronze
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	kupfer
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rot
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rotviolett
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rotgrün
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	schwarz



<b>Kombinationspigmente</b>	$\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	Goldtöne
	$\text{TiO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$	grün
	$\text{TiO}_2 / \text{Berliner Blau}$	tiefblau

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

5 Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind  
10 z. B. mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Partikel ("Ronasphären"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

15 Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von  $\text{SiO}_2$  hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

20 Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard / Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihre Partikelgröße von 40-80  $\mu\text{m}$  zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

25 Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI)  
30 Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch

unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.% bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß können die nanopartikulären UV-Schutzmittel auch mit einer die hydrophilen oder die hydrophoben Eigenschaften verstärkenden Oberflächenbehandlung versehen sein. Zur hydrophoben Modifikation eignet sich beispielsweise eine Silicon- oder Silan-Beschichtung

Die Silicone sind bekanntlich silicium-organische Polymere oder Oligomere mit geradkettiger oder cyclischer, verzweigter oder vernetzter Struktur mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die durch Polymerisation und/oder Polykondensation geeignet funktionalisierter Silane erhalten werden und im Wesentlichen aus wiederkehrenden Haupteinheiten gebildet werden, in denen die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind (Siloxanbindung), wobei gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppen über ein Kohlenstoffatom direkt an die Siliciumatome gebunden sind. Die gebräuchlichsten Kohlenwasserstoffgruppen sind die Alkylgruppen und insbesondere Methyl, die Fluoralkylgruppen, die Arylgruppen und insbesondere Phenyl sowie die Alkenylgruppen und insbesondere Vinyl. Weitere Typen von Gruppen, die entweder direkt oder über eine Kohlenwasserstoffgruppe an die Siloxankette gebunden werden können, sind insbesondere Wasserstoff, die Halogene und insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, die Thiole, die Alkoxygruppen, die Polyoxyalkylengruppen (oder Polyether) und insbesondere Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen, Hydroxygruppen oder Hydroxyalkylgruppen, die gegebenenfalls substituierten Aminogruppen, die Amidgruppen, die Acyloxygruppen oder Acyloxyalkylgruppen, die Hydroxyalkylaminogruppen oder Aminoalkylgruppen, quaternäre Ammoniumgruppen, amphotere Gruppen oder Betaingruppen, anionische Gruppen, wie Carboxylate, Thioglykolate, Sulfosuccinate, Thiosulfate, Phosphate und Sulfate, wobei diese Aufzählung selbstverständlich in keiner Weise einschränkend ist (sogenannte 'organomodifizierte' Silicone).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen mit dem Ausdruck 'Silicone' auch die zu ihrer Herstellung benötigten Silane und insbesondere die Alkylsilane eingeschlossen und abgedeckt sein.

5 Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Silicone, die zum Umhüllen der nanopartikulären UV-Schutzmittel verwendet werden können, sind vorzugsweise unter den Alkylsilanen, den Polydialkylsiloxanen und den Polyalkylhydrogen-  
siloxanen ausgewählt. Noch bevorzugter sind die Silicone unter  
10 Octyltrimethylsilan, den Polydimethylsiloxanen und den Polymethylhydrogenosiloxanen ausgewählt.

Die nanopartikulären UV-Schutzmittel können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengenanteilen vorliegen, die im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-% liegen und vorzugsweise in Mengenanteilen, die  
15 im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% liegen, wobei diese Mengenanteile auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittel können selbstverständlich einen oder mehrere zusätzliche(n) hydrophile(n) oder lipophile(n) Sonnenschutzfilter, die im UV-A-Bereich und/oder UV-B-Bereich und/(oder) IR und/oder VIS-Bereich (Absorber) wirksam sind, enthalten. Diese zusätzlichen Filter können insbesondere unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoessäurederivaten sowie polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Anmeldung WO-93/04665  
20 beschrieben sind, ausgewählt sein. Weitere Beispiele für organische Filter sind in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 angegeben.

Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmitteln in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits  
30 nachgewiesen ist. Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

Benzyliidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliiden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzyliidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-[(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-

Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK)  
oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

5 Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

10 Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Isopropylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

15 4-Aminobenzoessäure und Derivate wie 4-Aminobenzoessäure, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoessäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

20 Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenyl)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenyl)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

und weitere Substanzen wie

25 - 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),  
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und  
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)  
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoessäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

30 Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden. Insbesondere können vorteilhaft auch organische partikuläre UV-Filter, wie Sie beispielsweise in der Patentanmeldung WO 99/66896 beschrieben sind, mit den erfindungsgemäßen nanopartikulären UV-Schutzmitteln kombiniert werden.

35

Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 10 Gew.-%, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

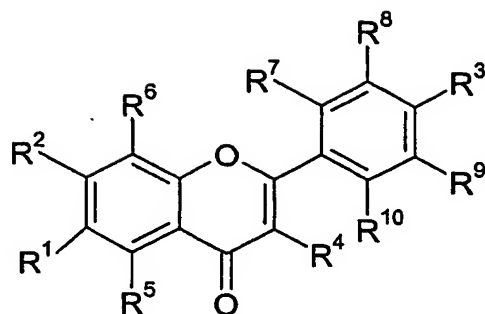
Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole®),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),
- $\alpha$ -(Trimethylsilyl)- $\omega$ -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n  $\approx$  60) (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 2,4-bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),

Organische UV-Filter werden insgesamt in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1-15 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, Methoxymethylsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexyl-sali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

Bevorzugte Zubereitungen können auch Verbindungen der Formel I enthalten,



wobei  $R^1$  und  $R^2$  ausgewählt sind aus

- H
- und  $OR^{11}$ , wobei  $OR^{11}$  unabhängig voneinander steht für
  - OH
  - geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyloxygruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkenyloxygruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyloxygruppen und/oder  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch  $-(CH_2)_n$ -Gruppen mit  $n = 1$  bis 3 überbrückt sein können und/oder,
  - Mono- und/oder Oligoglycosylreste,

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus  $R^1$  und  $R^2$  steht für  $OR^{11}$ , und  $R^3$  steht für einen Rest  $OR^{11}$  und  $R^4$  bis  $R^7$  und  $R^{10}$  gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für

- H
- geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder

- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander stehen für

- H
- OR<sup>11</sup>
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen,
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können.

Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind dabei insbesondere die UV-Licht filternde Wirkung und die gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich sind die hier beschriebenen Verbindungen der Formel I farblos oder nur schwach gefärbt und führen so, im Gegensatz zu vielen bekannten natürlich vorkommenden Flavonoiden, nicht zu Verfärbungen der Zubereitungen.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Flavonoiden der Formel I finden sich dabei Breitband-UV-Filter, andere ebenfalls bevorzugte Verbindungen der Formel I zeigen ein Absorptionsmaximum im Grenzbereich zwischen der UV-B- und der UV-A-Strahlung. Als UV-A-II-Filter ergänzen sie daher vorteilhaft das Absorptionsspektrum von handelsüblichen UV-B- bzw. UV-A-I-Filtern. Bevorzugte erfindungsgemäße Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten zumindest eine Verbindung der Formel I, wobei R<sup>3</sup> steht für

- OH oder
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste und R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> vorzugsweise stehen für
- OH oder

- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy oder
- Mono- und/oder Oligoglycosylreste, vorzugsweise Glucosylreste.

Diese bevorzugten Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders intensive UV-Absorption aus.

Zusätzlich haben solche bevorzugten Verbindungen Vorteile bei der Einarbeitung in die Zubereitungen:

- Mono- und/oder Oligoglycosylreste verbessern die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen;
- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, insbesondere die langkettigen Alkoxyfunktionen, wie Ethylhexyloxy-Gruppen erhöhen die Öllöslichkeit der Verbindungen;

d.h. über die geeignete Auswahl der Substituenten kann die Hydrophilie bzw. Lipophilie der Verbindungen nach Formel I gesteuert werden. Als Mono- oder Oligosaccharidreste bevorzugt sind dabei Hexosylreste, insbesondere Ramnosylreste und Glucosylreste. Aber auch andere Hexosylreste, beispielsweise Allosyl, Altrosyl, Galactosyl, Gulosyl, Idosyl, Mannosyl und Talosyl sind gegebenenfalls vorteilhaft zu verwenden. Es kann auch vorteilhaft sein, Pentosylreste zu verwenden. Die Glycosylreste können  $\alpha$ - oder  $\beta$ -glycosidisch mit dem Grundkörper verbunden sein. Ein bevorzugtes Disaccharid ist beispielsweise das 6-O-(6-deoxy- $\alpha$ -L-mannopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranosid.

Es hat sich gezeigt, dass die Intensität der UV-Absorption insbesondere dann hoch ist, wenn R<sup>3</sup> steht für geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy.

Daher sind Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet ist, dass R<sup>3</sup> steht für geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich sind und stehen für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy oder Ethylhexyloxy, erfindungsgemäß besonders bevorzugt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, wenn R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für H stehen.



Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von dem beabsichtigten Lichtschuttfaktor der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

Durch Kombination von einer oder mehrerer nanopartikulärer UV-Schutzmittel mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden. Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten.

Alle genannten UV-Filter einschließlich der Verbindungen der Formel I können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filter eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.
- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.
- In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

- Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird:

Daher kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn ein oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel I bzw. der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Siliciumoxidhydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

Weisen die erfindungsgemäßen Zubereitungen Verbindungen entsprechend Formel I mit freien Hydroxy-Gruppen auf, so zeigen sie neben den beschriebenen Eigenschaften zusätzlich eine Wirkung als Antioxidans und/oder Radikalfänger. Bevorzugt sind daher auch Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, die dadurch gekennzeichnet

ist, dass mindestens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^3$  steht für OH, wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste  $R^1$  oder  $R^2$  für OH steht.

5 Damit die Verbindungen der Formel I ihre positive Wirkung als Radikalfänger auf die Haut besonders gut entwickeln können, kann es bevorzugt sein die Verbindungen der Formel I in tiefere Hautschichten eindringen zu lassen. Dazu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können die Verbindungen der Formel I eine ausreichende Lipophilie aufweisen, um durch die äußere Hautschicht in epidermale Schichten vordringen zu können. Als weitere  
10 Möglichkeit können in der Zubereitung auch entsprechende Transportmittel, beispielsweise Liposomen, vorgesehen sein, die einen Transport der Verbindungen der Formel I durch die äußeren Hautschichten ermöglichen. Schließlich ist auch ein systemischer Transport der Verbindungen der Formel I denkbar. Die Zubereitung wird dann beispielsweise so gestaltet, dass sie für eine  
15 orale Gabe geeignet ist.

Allgemein wirken die Substanzen der Formel I als Radikalfänger. Solche Radikale werden nicht nur durch Sonnenlicht erzeugt, sondern werden unter verschiedenen Bedingungen gebildet. Beispiele sind Anoxie, die den  
20 Elektronenfluß stromauf der Cytochromoxidasen blockiert und die Bildung von Superoxidradikalarionen bedingt; Entzündungen, die unter anderem mit der Bildung von Superoxidanionen durch die Membran-NADPH-Oxidase der Leukozyten einhergehen, die jedoch auch mit der Bildung (durch Disproportionierung in Gegenwart von Eisen (II)-ionen) der Hydroxyradikale und  
25 anderer reaktiver Spezies, die normalerweise beim Phänomen einer Phagocytose beteiligt sind, einhergehen; sowie Lipidautooxidation, die im Allgemeinen durch ein Hydroxylradikal initiiert wird und lipidische Alkoxyradikale und Hydroperoxide liefert.

Es wird vermutet, dass bevorzugte Verbindungen der Formel I auch als Enzymhemmer wirken. Sie hemmen vermutlich Histidindecaboxylase, Proteinkinasen, Elastase, Aldosereduktase sowie Hyaluronidase, und ermöglichen daher, die Unversehrtheit der Grundsubstanz vaskulärer Hüllen aufrecht zu erhalten. Ferner hemmen sie vermutlich nicht spezifisch Katechol-O-methyltransferase, wodurch  
30 die Menge der verfügbaren Katecholamine und dadurch die Gefäßfestigkeit erhöht wird. Weiter hemmen sie AMP-Phosphodiesterase, wodurch die  
35

Substanzen ein Potential zur Hemmung der Thrombozytenaggregation aufweisen.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen allgemein zur Immunprotektion und zum Schutz der DNA und RNA. Insbesondere eignen sich die Zubereitungen dabei zum Schutz von DNA und RNA vor oxidativen Angriffen, vor Radikalen und vor Schädigung durch Strahlung, insbesondere UV-Strahlung. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist der Zellschutz, insbesondere der Schutz von Langerhans-Zellen vor Schäden durch die oben genannten Einflüsse. Alle diese Verwendungen bzw. die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Herstellung entsprechend einsetzbarer Zubereitungen sind ausdrücklich auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Insbesondere eignen sich bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen auch zur Behandlung von Hautkrankheiten, die mit einer Störung der Keratinisierung verbunden sind, die die Differenzierung und Zellproliferation betrifft, insbesondere zur Behandlung der Akne vulgaris, Akne comedonica, der polymorphen Akne, der Akne rosacea, der nodulären Akne, der Akne conglobata, der alters-bedingten Aknen, der als Nebenwirkung auftretenden Aknen, wie der Akne solaris, der medikamenten-bedingten Akne oder der Akne professionalis, zur Behandlung anderer Störungen der Keratinisierung, insbesondere der Ichtyosen, der ichtyosiformen Zustände, der Darrier-Krankheit, der Keratosis palmoplantaris, der Leukoplasien, der leukoplasiformen Zustände, der Haut- und Schleimhautflechten (Buccal) (Lichen), zur Behandlung anderer Hauterkrankungen, die mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen und eine entzündliche und/oder immunoallergische Komponente haben und insbesondere aller Formen der Psoriasis, die die Haut, die Schleimhäute und die Finger und Zehennägel betreffen, und des psoriatischen Rheumas und der Hautatopien, wie Ekzemen oder der respiratorischen Atopie oder auch der Hypertrophie des Zahnfleisches, wobei die Verbindungen ferner bei einigen Entzündungen verwendet werden können, die nicht mit einer Störung der Keratinisierung zusammenhängen, zur Behandlung aller gutartigen oder bösartigen Wucherungen der Dermis oder Epidermis, die gegebenenfalls viralen Ursprungs sind, wie Verruca vulgaris, Verruca plana, Epidermodysplasia verruciformis, orale Papillomatose, Papillomatosis florida, und der Wucherungen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden können, insbesondere des

Epithelioma baso-cellulare und Epithelioma spinocellulare, zur Behandlung anderer Hautkrankheiten, wie der Dermatitis bullosa und der das Kollagen betreffenden Krankheiten, zur Behandlung bestimmter Augenkrankheiten, insbesondere der Hornhauterkrankungen, zur Behebung oder Bekämpfung der lichtbedingten und der mit dem Älterwerden zusammenhängenden Hautalterung, zur Verminderung der Pigmentierungen und der Keratosis actinica und zur Behandlung aller Krankheiten, die mit der normalen Alterung oder der lichtbedingten Alterung zusammenhängen, zur Vorbeugung vor oder der Heilung von Wunden/Narben der Atrophien der Epidermis und/oder Dermis, die durch lokal oder systemisch angewendete Corticosteroide hervorgerufen werden und aller sonstigen Arten der Hautatrophie, zur Vorbeugung vor oder Behandlung von Störungen der Wundheilung, zur Vermeidung oder Behebung von Schwangerschaftsstreifen oder auch zur Förderung der Wundheilung, zur Bekämpfung von Störungen der Talgproduktion, wie Hypersebhorrhö bei Akne oder der einfachen Seborrhö, zur Bekämpfung von oder Vorbeugung von krebsartigen Zuständen oder vor präkanzerogenen Zuständen, insbesondere der promyelozytären Leukämien, zur Behandlung von Entzündungserkrankungen, wie Arthritis, zur Behandlung aller virusbedingten Erkrankungen der Haut oder anderer Bereiche des Körpers, zur Vorbeugung vor oder Behandlung der Alopecie, zur Behandlung von Hautkrankheiten oder Krankheiten anderer Körperbereiche mit einer immunologischen Komponente, zur Behandlung von Herz-/Kreislauf-Erkrankungen, wie Arteriosklerose oder Bluthochdruck, sowie des Insulin-unabhängigen Diabetes, zur Behandlung von Hautproblemen, die durch UV-Strahlung hervorgerufen werden.

Die schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann weiter verbessert werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen handelt es sich bei der Zubereitung daher um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Tri-hydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B. Oxynex<sup>®</sup> AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex<sup>®</sup> K LIQUID), Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und

Zitronensäure (z.B. Oxynex® L LIQUID), DL- $\alpha$ -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex® LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex® 2004).

5

10

15

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B<sub>1</sub>), Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D<sub>2</sub>), Vitamin E, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K<sub>1</sub>, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B<sub>1</sub>), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B<sub>6</sub>), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B<sub>12</sub>) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin.

20

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle den Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

25

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

30

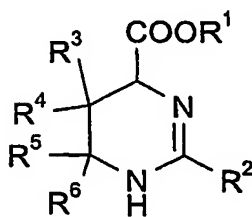
35

Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (*E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139*). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel II eingesetzt,



II

worin R<sup>1</sup> ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R<sup>2</sup> ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> sowie R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH<sub>2</sub> und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R<sup>2</sup> eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R<sup>1</sup> bzw. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei

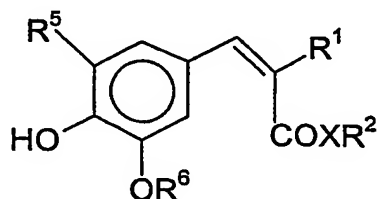


enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%.

Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropfenonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methylauropfenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße Zubereitungen, die Aryloxime, vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropfenonoxim enthalten, zeigen überraschende antiinflammatorische Eignung. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim enthält.

Alle hier beschriebenen Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Neben den hier beschriebenen Verbindungen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise entsprechend der Formel III



III,

wobei

$R^1$  ausgewählt ist aus  $-C(O)CH_3$ ,  $-CO_2R^3$ ,  $-C(O)NH_2$  and  $-C(O)N(R^4)_2$ ;

X is O or NH;

$R^2$  steht für einen linearen oder verzweigten  $C_{1-30}$ -Alkylrest;

$R^3$  steht für einen linearen oder verzweigten  $C_{1-20}$ -Alkylrest,  
alle  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte  
 $C_{1-8}$ -Alkylreste

$R^5$  steht für H, einen linearen oder verzweigten  $C_{1-8}$ -Alkylrest oder einen  
linearen oder verzweigten -O- $C_{1-8}$ -Alkylrest und

$R^6$  steht für einen  $C_{1-8}$ -Alkylrest,

wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester handelt, enthalten. Entsprechende Photostabilisatoren, ihre Herstellung und Verwendung sind in der Internationalen Patentanmeldung WO 03/007906 beschrieben, deren Offenbarung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann gut bekannt sind, insbesondere nach den Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen dienen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger vermischt wird, und die Verwendung von nanopartikulären UV-Schutzmitteln zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.

Diese Zusammensetzungen können insbesondere in Form von einfachen oder komplizierten Emulsionen (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), wie Cremes, Milchen, Gelen oder Gel-Cremes, Pulvern und festen Stiften, vorliegen und gegebenenfalls können sie als Aerosole konfektioniert sein und in Form von Schäumen oder Sprays vorliegen. Vorzugsweise liegen diese Zusammensetzungen in Form einer O/W-Emulsion vor.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können als Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen UV-Strahlung, als Sonnenschutzmittel oder Schminkprodukte verwendet werden.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass in den erfindungsgemäßen Formulierungen zum Sonnenschutz, die einen Träger vom Typ einer Öl-in-Wasser-Emulsion aufweisen, die wässrige Phase (die insbesondere die hydrophilen Filter enthält) im Allgemeinen 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase (die insbesondere die lipophilen Filter enthält) 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung und der (Co)emulgator oder die (Co)emulgatoren 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen.

Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Färbemittel, Geruchsverbesserer.

Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchezucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Iso-stearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Tragant oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

5 Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder  
10 unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

15 Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

20 Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

25 Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

30 Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

35 Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden,

beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Iso-  
tridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

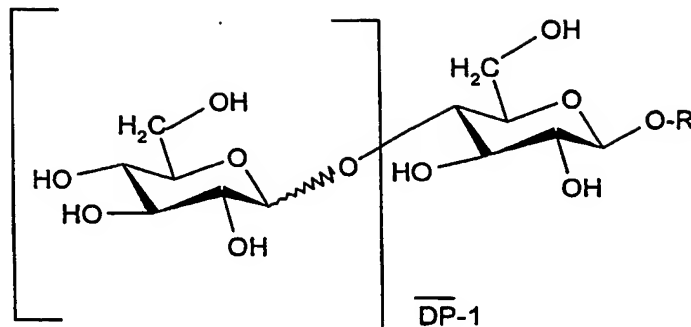
Insbesondere werden Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei  $\overline{DP}$  einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

Der Wert  $\overline{DP}$  repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

Dabei stellen  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  ... bzw.  $p_i$  den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

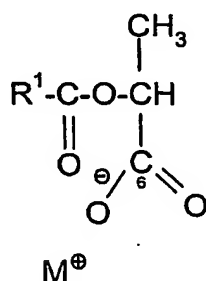
Der Wert DP trägt den Umstände Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.



Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw. Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

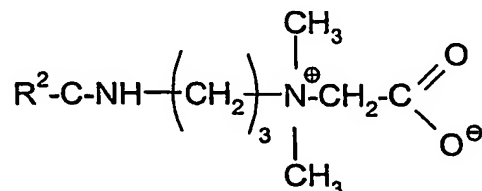
Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R<sup>1</sup> einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und M<sup>+</sup> aus der Gruppe der Alkaliionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearylactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic® ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R<sup>2</sup> einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Insbesondere vorteilhaft bedeutet  $R^2$  einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

5       Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego® Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

10       Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol® Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

15       Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

20       Zu Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

25       Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen  
30       Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen, z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.

35       Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-

emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

Als erfindungsgemäß besonders bevorzugter Emulgator für O/W-Emulsionen hat sich das Handelsprodukt Ceralution C der Firma Sasol erwiesen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether

(Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetyether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetyether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetyether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetyether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)lauryether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-isolauryether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearyether (Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearyether (Cetareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearyether (Cetareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearyether (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearyether (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearyether (Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)-cetylstearyether (Cetareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearyether (Cetareth-20).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate ausfolgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat,

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether

verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

5 Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat  
10 zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.  
15

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden:

20 Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-  
25 -Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter  
30 und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

35 Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat,

Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen UV-induzierte Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z.B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shamponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauervellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie Grenzflächen aktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder

Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.



Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

### Beispiele

5

#### Beispiel 1a Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub>

10

15

710 mL Natriumtitanat (Gehalt 140 g TiO<sub>2</sub>/L ), erhalten durch Umsetzung von Metatitansäure mit Natronlauge, wird mit 100mL Wasser verdünnt und durch Zugabe von Salzsäure unter Bildung von Titandioxid (Rutil) bei pH 2,2 – 2,6 zersetzt. Dieses durch die Zersetzung erhaltene nanopartikuläre Titandioxid wird unter Zugabe von 115 mL 30-%iger Salzsäure peptisiert und durch weitere Wasserzugabe auf 1000 mL-Gesamtvolumen ergänzt. Die Peptisation erfolgt in einem geschlossenen Glaskolben bei 105°C über einem Zeitraum von 2 h. Das Produkt zeigt nadelförmige Kristallite (Fig. 1)

20

#### Beispiel 1b Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub>

Das aus Versuch 1a erhaltene Versuchsprodukt wird nach beendeter Peptisation für die Dauer von 2 h einer weiteren Hydrothermalbehandlung in einem Druckbehälter bei einer Temperatur von 180°C unterzogen. Das resultierende Produkt zeigt ovale Kristallite (Fig.2)

25

#### Beispiel 2a: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub>

30

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wassergaslösung (entsprechend 384 g SiO<sub>2</sub> / L) bei konstantem pH-Wert (pH = 6,5 ± 0,5 ; Regelung durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei pH = 6,8 und 80°C 2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100 µS/cm gewaschen und getrocknet.

35

#### Beispiel 2b: Beschichtung des nano-TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub>

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des TiO<sub>2</sub> aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf 80°C erhitzt. Anschließend

werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g  $\text{SiO}_2$  / L) bei konstantem pH-Wert ( $\text{pH} = 9,0 \pm 0,5$ , Regelung durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei  $\text{pH} = 6,8$  und  $80^\circ\text{C}$  2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gewaschen und getrocknet

**Beispiel 2c: Beschichtung des nano- $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_2$**

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des  $\text{TiO}_2$  aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 gebracht und auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g  $\text{SiO}_2$  / L) bei konstantem pH-Wert ( $\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$ , Regelung durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird bei  $\text{pH} = 6,8$  und  $80^\circ\text{C}$  2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gewaschen und getrocknet

**Beispiel 2d: Beschichtung des nano- $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_2$**

1 L der wässrigen, salzsauren Suspension des  $\text{TiO}_2$  aus Beispiel 1b wird mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 gebracht und auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden zu der Suspension 52 mL Wasserglaslösung (entsprechend 384 g  $\text{SiO}_2$  / L) zugegeben. Der pH- Wert steigt dabei auf ca. 10,6 an. Nach erfolgter Zugabe wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH 6,5 abgesenkt und danach bei  $\text{pH} = 6,8$  und  $80^\circ\text{C}$  2 Stunden gerührt. Das Produkt wird anschließend auf eine Leitfähigkeit kleiner 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gewaschen und getrocknet

**Beispiel 3: Herstellung einer Lichtschutzzubereitung enthaltend TiO<sub>2</sub> und 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan**

Mit folgenden Titandioxid-Qualitäten werden Formulierungen einsprechend Rezepturbeispiel 6 (siehe weiter unten) hergestellt

Beispiel 3a: erfindungsgemäßes Titandioxid nach Beispiel 2a

Beispiel 3b: Titandioxid mit Aluminiumhaltiger Beschichtung (Handelsprodukt MT 100 Z; Fa. Tayca )

In den Formulierungen wird der Gehalt an 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan als Maß für die Lagerstabilität dieser Verbindung nach Lagerung der Formulierungen bei verschiedenen Bedingungen mittels HPLC bestimmt.

**Probenvorbereitung:**

Ca. 0,1 g der homogenisierten Formulierung werden in einen 100-ml-Messkolben analytisch genau eingewogen und mit ca. 10 ml Wasser dispergiert, anschließend mit Methanol zur Messmarke aufgefüllt.

**Faktoreinwaage:**

Ca. 30 mg 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan analytisch genau gewogen, in einen 100-ml-Messkolben einwiegen und mit Methanol zur Messmarke auffüllen. 10,0 ml dieser Lösung mit Methanol in einen 100-ml-Messkolben bis zur Messmarke auffüllen. Ist gleich Faktorenlösung.

**Chromatographische Bedingungen:**

Säule: Superspher 100 RP18e; 125-4, Cat. 1.16855

Säulentemperatur: 25 °C

Fließmittel: Methanol/Mischung A (20:80 v/v) 1,5 ml/min.

Mischung A: Mischung auf 1 l Ammoniakacetatlösung = 0,005 mol/l und 2 ml Essigsäure 100 %

Gradient: Isokratisch

Detektion: Variabler UV-Detektor; 320 nm

Dosierung: 10 µl Dosierschleife

Gerät: z.B. Flüssigchromatograph Hewlett-Packard System 1100

Auswertung:                   Flächenauswertung nach der externen Standardmethode.

Gemessen wurde zu folgenden Zeitpunkten:

- A: unmittelbar nach Herstellung der Formulierung
- B: nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln
- C: nach 4 Wochen Lagerung bei 5°C im Dunkeln
- D: nach 4 Wochen Lagerung bei 40°C im Dunkeln
- E: nach 12 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln
- F: nach 12 Wochen Lagerung bei 5°C im Dunkeln
- G: nach 12 Wochen Lagerung bei 40°C im Dunkeln

Die Ergebnisse sind in Figur 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Gehalt 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, im Vergleichsbeispiel 3b bereits nach 4 Wochen Lagerung bei erhöhter Temperatur im Dunkeln reduziert ist, während beim erfindungsgemäßen Beispiel noch kein Abbau nachzuweisen ist. Auch nach 12 Wochen Lagerung verändert sich der Gehalt an 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan im erfindungsgemäßen Beispiel nur wenig, während im Vergleichsbeispiel ein weitgehender Abbau beobachtet wird (40°C im Dunkeln).

Mit den Produkten nach Beispielen 2b, 2c und 2d werden die gleichen Ergebnisse erhalten.

#### **Beispiel 4: Verfärbungstest in kosmetischen Formulierungen bei UV-Bestrahlung**

Es werden Formulierungen entsprechend Rezepturbeispiel 6 hergestellt. Jeweils eine enthält das erfindungsgemäße Titandioxid nach Beispielen 2a-d, in der Vergleichsprobe wird ein handelsübliches Titandioxid mit Trimethoxyoctylsilan-Coating (Uvinul™ TiO<sub>2</sub>; Fa. BASF) eingesetzt.

Von den Formulierungen werden jeweils 3 g in eine PMMA Petrischale gegeben und 58 Minuten im Suntest (Suntest CPS mit Xenonstrahler; Solar Standard Filter + Abdeckscheibe zum Probenschutz (Begrenzung der Strahlung auf  $\geq 290\text{nm}$ ); Radialux mit UV-Sensor) mit maximaler Bestrahlungsstärke 87 W/m<sup>2</sup> (UV-Bereich) bestrahlt = 2 MED Hauttyp II (entspricht 500 J/m<sup>2</sup>).

Die Proben werden vor und nach der Bestrahlung visuell beurteilt:

	Vorher	nach 2 MED
5 Mit Titandioxid nach Beispiel 2a:	weiß	weiß
Mit Titandioxid nach Beispiel 2b:	weiß	weiß
Mit Titandioxid nach Beispiel 2c:	weiß	weiß
Mit Titandioxid nach Beispiel 2d:	weiß	weiß
Mit Vergleichssubstanz:	weiß	gelblich

10

#### Beispiel 5: Kristallbildung in kosmetischer Zubereitung

Es werden nach unten beschriebener Rezeptur die in der Tabelle genannten  
 15 Titandioxide in die beschriebenen Formulierung eingearbeitet und direkt nach  
 Herstellung bzw. nach 12 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur mikroskopisch  
 untersucht. Die Rezepturen sind 3 Monate lagerstabil bei RT / 5°C / 40°C und im  
 Schaukeltest -5°C / 40°C.

Titandioxidtyp	Mikroskopie Herstellung	nach Mikroskopie 12 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln
Titandioxid (erfindungsgemäß nach Beispiel 2a)	keine Kristalle	keine Kristalle
Titandioxid (aluminiumhaltige Beschichtung)	keine Kristalle	gut sichtbare Kristalle - Länge ca. 10-100 µm

20 Verwendetes Mikroskop: Zeiss, Axioskop 2; manuelle Version mit  
 Mikroskopkamera und PC-Kopplung, Objective 10x Ph1, 40x Ph2, 100x pH3;  
 Polarisationsfilter (λ4 Blättchen)

25 Mit den Produkten nach Beispiel 2b, 2c und 2d werden die gleichen Ergebnisse  
 wie mit Beispiel 2a erhalten.

Rezeptur:

	<b>Rohstoff (INCI)</b>	<b>%</b>
	<b>A</b>	
	Titanium dioxide (Beispiel 2a)	4,00
	Octyl methoxycinnamate	6,00
5	Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
	PEG-30 dipolyhydroxystearate	2,00
	PEG-30 dipolyhydroxystearate	4,00
	C 12-15 alkyl benzoate	6,00
	Isohexadecan	6,00
10	Cyclomethicone	2,00
	Microcrystalline wax	2,00
	PVP/Eicosene copolymer	1,00
	Tocopheryl acetate	1,00
	<b>B</b>	
15	Glycerin	3,00
	Sodium chloride	0,40
	Propylene glycol (and) diazolidinyl urea (and)	
	methylparaben (and) propylparaben	0,50
20	Wasser	67,10

**Herstellung:**

Phase A bis auf Titandioxid zusammen geben und auf 80 °C erhitzen. Titandioxid langsam in die heiße Ölphase einrühren und mit dem Handmixer 30 Sekunden Stufe 4 homogenisieren. Phase B auf 80 °C erhitzen und langsam unter Rühren zu Phase A geben, bei ca. 60 °C 1 Minute mit dem Handmixer Stufe 4 homogenisieren und unter Rühren abkühlen, entlüften.

**Beispiel 6: Verfärbung von kosmetischen Formulierungen beim Lagern**

Mit folgenden Titandioxid-Qualitäten werden Formulierungen einsprechend Rezepturbeispiel 6 hergestellt

Beispiel 6a: erfindungsgemäßes Titandioxid nach Beispiel 2a

Beispiel 6b: Titandioxid mit Aluminiumhaltiger Beschichtung (Handelsprodukt MT 100 Z; Fa. Tayca )

Beispiel 6c: handelsübliches Titandioxid (Handelsprodukt T-805; Fa. Degussa)

Die Formulierungen werden 3 Monate bei 50°C im Dunkeln gelagert. Anschließend werden die Proben in einem Kunststoffprobenhalter mit Quartz-Abdeckung auf einem Farbmessgerät CE7000 (Fa. Gretag-Macbeth) mit einer Bariumsulfat-ausgekleideten Ulbricht-Kugel (Messoptik: diffus; 8°; Lichtart C, Normalbeobachter, ohne Glanz) vermessen. Die Auswertung der Messung erfolgt nach dem L\*a\*b\*-System (CIELab, DIN 6174). Die Messwerte finden sich in folgender Tabelle bzw. in Figur 4.

Probe	b*-Wert
6a	3,52
6b	5,35
6c	10,59

Die Verfärbung der Probe 6a mit dem erfindungsgemäßen Titandioxid ist nach 3 Monaten Lagerung deutlich geringer als die Verfärbung der beiden Proben mit handelsüblichen Titandioxid-Qualitäten.

#### Rezepturbeispiel 1: Sonnenschutz Softcreme (O/W)

SPF 6 (Sun Protection Factor, Colipa-Methode mit 5 Probanden)

Rohstoff (INCI)	Gew.-%
<u>A</u>	
Produkt aus Beispiel 2a	3,00
Steareth-10, Steareth-7, Stearyl alcohol	2,00
Glyceryl stearate, Ceteth-20	2,00
Glyceryl stearate	3,00
Microwax	1,00
Oleyl oleate	6,00
Cetearyl octanoate	14,00
Caprylic/capric triglyceride	4,00
Propylparaben	0,05

B

	Propylene glycol	4,00
	Allantoin	0,20
	Wasser	60,60
5	Methylparaben	0,15

Herstellung:

Phase A und Phase B auf 80 °C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

10

**Rezepturbeispiel 2: Sonnenschutz Spray-Lotion (O/W)**

**SPF 18 (Sun Protection Factor, AMA Laboratories, Inc., USA, mit 5 Probanden)**

15

Rohstoff (INCI)	%
-----------------	---

A

	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
	Produkt aus Beispiel 2b	4,00
20	Glyceryl stearate, cetyl alcohol, PEG-75 stearate, ceteth-20, steareth-20	3,30
	PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,50
	Diisostearoyl trimethylolpropane	1,50
	Siloxysilicate	
25	C <sub>12-15</sub> alkyl benzoate	3,00
	Diethyl adipate	4,00
	Dimethicone	2,00

B

	Dimethicone copolyol phosphate	2,50
30	Butylene glycol	2,50
	Wasser	70,50

C

	PPG-1 Trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
--	--	------

35

D



Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben,  
propylparaben

0,73

**Herstellung:**

Phase A bis auf das Titandioxid zusammengeben und auf 60 °C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B auf 60 °C erhitzen, dann Phase C unter Rühren eindispersieren. Phase A unter hohem Energieeintrag in die Phase B/C einrühren. Unter Rühren abkühlen, und bei 40 °C Phase D zugeben. Homogenisieren und unter Rühren auf 25 °C abkühlen.

**Rezepturbeispiel 3: Sonnenschutz Softcreme (O/W)****SPF 23 (Sun Protection Factor, Colipa-Methode mit 5 Probanden)****Rohstoff (INCI)****%****A**

Produkt aus Beispiel 2c	10,00
Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
Glyceryl stearate	3,00
Microwax	1,00
Oleyl oleate	4,00
Cetearyl octanoate	10,50
Caprylic/capric triglyceride	4,00
Propylparaben	0,05

**B**

Propylene glycol	4,00
Allantoin	0,20
Wasser	57,10
Methylparaben	0,15

**Herstellung:**

Phase A und B auf 80 °C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und Unter Rühren abkühlen.

**Rezepturbeispiel 4: Sonnenschutzlotion (O/W)**

	<b>Rohstoff (INCI)</b>	<b>%</b>
	<u>A</u>	
5	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	6,00
	Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
	Polyglyceryl-3 methylglucose distearate	4,00
	Ethylhexyl stearate	8,00
	Cetearyl Isononanoate	2,00
10	PVP/eicosene copolymer	1,00
	Tocopheryl acetate	1,00
	<u>B</u>	
	Xanthan gum	0,30
	Sodium cetearyl sulfate	1,00
15	Glycerin	5,00
	Wasser	65,70
	<u>C</u>	
	Produkt aus Beispiel 2a	4,00
	<u>D</u>	
20	Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben	1,00

**Herstellung:**

25 Phase A auf 80 °C erhitzen. Das Keltrol der Phase B im Wasser vorquellen, dann die restlichen Rohstoffe zugeben und auf 80 °C erhitzen. Phase A zu Phase B gegen und 2 Min. homogenisieren (Stabmixer): unter Rühren abkühlen und bei 35 °C Phase C zufügen. Nochmals 1 Min. homogenisieren (Stabmixer). Auf Raumtemperatur abkühlen und Phase D einrühren.

30

**Rezepturbeispiel 5: Sonnenschutzlotion (O/W)**  
**in vivo SPF 17 ± 3 (Colipa-Methode mit 10 Probanden)**

	<b>Rohstoff (INCI)</b>	<b>%</b>
35	<u>A</u>	
	Produkt aus Beispiel 2d	5,00

	Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	5,00
	Glyceryl stearate, cetyl alcohol, PEG-75 stearate, ceteth-20, steareth-20	3,30
	PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,50
5	Diisostearoyl trimethylolpropane siloxy silicate	1,50
	C12-15 Alkyl benzoate	3,00
	Dioctyl adipate	4,00
	Dimethicone	2,00
	<u>B</u>	
10	Ectoin	0,10
	Allantoin	0,20
	Dimethicone copolyol phosphate :	2,50
	Butylene glycol	2,50
	Wasser	68,90
15	<u>C</u>	
	PPG-1 trideceth-6; polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,47
	<u>D</u>	
	Propylene glycol, DMMDM hydantoin, ehtylparaben	0,73
20	Parfum	0,30

**Herstellung:**

Phase A bis auf das Titandioxid zusammen geben und auf 60 °C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B auf 60 °C erhitzen, dann Phase C unter Rühren eindispergieren. Phase A unter kräftigem Rühren in die Phase B/C einrühren. Unter Rühren abkühlen und bei 40 °C Phase D zugeben. Homogenisieren und unter Rühren auf 25 °C abkühlen.

**Rezepturbeispiel 6: Sonnenschutzlotion (O/W)**

	<b>Rohstoff (INCI)</b>	<b>%</b>
	<u>A</u>	
	Produkt aus Beispiel 3a bzw. 3b	5,00
35	Butylmethoxy dibenzoylmethane	3,00
	Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00

	Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
	Glyceryl stearate	3,00
	Microwax	1,00
	Oleyl oleate	4,43
5	Cetearyl octanoate	11,64
	Caprylic/capric triglyceride	4,43
	Propylparaben	0,05
	<u>B</u>	
	Propylene glycol	4,00
10	Allantoin	0,20
	Wasser	57,10
	Methylparaben	0,15

**Herstellung:**

- 15 Phase A und B auf 80 °C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und Unter Rühren abkühlen.

**Rezepturbelispiel 7: Sonnenschutzlotion (O/W)**

- 20 **SPF 10 (Sun Protection Factor, Collipa-Methode mit 10 Probanden)**

**A**

	Steareth-10, steareth-7, stearyl alcohol	3,00
	Glyceryl stearate, ceteth-20	3,00
25	Cetearyl octanoate	15,50
	Glyceryl stearate	3,00
	Oleyl oleate	7,00
	Microwax	1,00
	Caprylic/capric triglyceride	6,00
30	Propylparaben	0,05

**B**

	33%-ige wässrige Dispersion des Produktes aus	
	Beispiel 2a	16,70
	Propylene glycol	4,00
35	Allantoin	0,20
	Wasser	40,40

Methylparaben

0,15

**Herstellung:**

Phase A auf 75 °C und Phase B auf 80 °C erhitzen. Phase B langsam in Phase A einrühren. Homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

**Rezepturbeispiel 8: Sonnenschutz Spray-Lotion (O/W)**

**SPF 31 (Sun Protection Factor, FDA Methode mit 5 Probanden bei AMA Laboratories)**

**A**

Produkt aus Beispiel 2d	5,00
Ethylhexyl methoxycinnamate, BHT	7,50
Benzophenone-3	2,50
PEG-100 stearate, glyceryl stearate	2,80
PPG-1-PEG-9 lauryl glycol ether	0,40
Dicapryl ether	4,50
Steareth-10	0,50
Stearyl alcohol	0,60
Dimethicone	2,00

**B**

Dimethicone copolyol phosphate	2,50
Chitosan glycolate	2,00
Glycerin	2,50
Wasser	66,10

**C**

PPG-1 trideceth-6, polyquaternium-37, propylene glycol dicaprylate/dicaprate	0,40
--	------

**D**

Propylene glycol, DMMDM hydantoin, methylparaben, propylparaben	0,70
---	------

**Herstellung:**

Phase A bis auf das Titandioxid zusammen geben und auf 60 °C erhitzen. Titandioxid langsam in die geschmolzene Ölphase einarbeiten. Phase B-1 auf 60

°C erhitzen, dann Phase B-2 unter Rühren eindispersieren. Phase A unter hohem Energieeintrag in die Phase B einrühren. Unter rühren abkühlen, und bei 40 °C Phase C zugeben. Homogenisieren und unter rühren auf 25 °C abkühlen.

5

**Rezepturbeispiel 9: Sonnenschutz Creme, hoher SPF, wasserfest (O/W)  
mit Eusolex® UV-Pearls™ OMC, SPF (in vitro, Diffey-Methode) 64 ± 12, UVA-  
PF 17**

10

A

Wasser	38,30
Glycerin	3,00
Pentylene glycol	3,00
PVP/hexadecene copolymer	1,00
Sodium cetearyl sulfate	1,00
Xanthan gum	0,20

15

B

Glyceryl stearate, cetearyl alcohol, sodium stearoyl lactylate, tocopherol	5,00
Tri-C12-13 alkyl citrate	3,50
Isopropylphtalimide, butylphtalide	5,00
Caprylic/capric triglyceride	2,50
C12-15 alkyl benzoate	2,00
Cyclomethicone	0,80
Tocopheryl acetate	1,00
Butyl methoxydibenzoylmethane	1,00
Benzophenone-3	2,00
Produkt aus Beispiel 2a	4,00

20

25

C

Wasser, ethylhexyl methoxycinnamate, silica, PVP, chlorphenesin, BHT (Eusolex UV Pearl OMC)	20,00
--	-------

30

D

Carbomer	0,15
Wasser	4,85

35

E

Sodium hydroxide	0,90
------------------	------

E

Phenoxyethanol, butylparaben, ethylparaben, propylparaben, methylparaben	0,50
Parfum	0,30

5

Herstellung:

Phasen A und B getrennt voneinander auf 80 °C erhitzen. Phase B mit dem Thurrax homogenisieren, bis das Pigment schön benetzt ist. Phase B zu Phase A geben und 2 Min. homogenisieren. Auf 35 °C abkühlen, Phase C zufügen und 30 Sek. homogenisieren. Phase D zufügen und 30 Sek. homogenisieren. Phase E unterrühren und mit Phase F neutralisieren und homogenisieren bis eine zufriedenstellende Pigmentverteilung erreicht ist (mikroskopische Kontrolle!). Auf Raumtemperatur abkühlen, entlüften und Phase G einrühren.

10

15

**Rezepturbeispiel 10: Sun Protection Lotion (PEG-free)****in vitro SPF (Diffey) 12 ± 2**

<b>Rohstoff (INCI)</b>	<b>%</b>
<u>A</u>	
C12-15 Alkyl benzoate	3,00
Decyl cocoate	4,00
Ethylhexylpalmitate	3,00
Glyceryl stearate	0,50
Stearic acid	0,50
Tocopheryl acetate	0,50
<u>B</u>	
Cetearyl glucoside	1,50
Propylene glycol	2,00
Glycerin	1,00
Wasser	76,80
<u>C</u>	
Produkt aus Beispiel 2a	5,00
<u>D</u>	
Carbomer	0,20
Paraffinum liquidum (mineral oli)	0,80

20

25

30

35

E

	Sodium hydroxide	0,50
--	------------------	------

F

5	Propylene glycol, diazolidinyl urea, methylparaben, propylparaben	0,50
	Parfum	0,20

**Herstellung:**

10 Phase A und Phase B getrennt auf 80 °C erhitzen. Phase A unter Rühren zu Phase B geben. Bei 40 °C Phase C unter Rühren in die Emulsion eintragen und homogenisieren bis zur optimalen Pigmentverteilung. Bei 35 °C Phase D zugeben und nochmals kurz homogenisieren. Phase E zugeben, pH-Wert kontrollieren und nochmals kurz homogenisieren. Phase F zugeben und kalt rühren.

**Rezepturbeispiel 11: W/O Sonnenschutzlotion**

mit anorganischem Filter, in vitro SPF (Diffey-Methode)  $8,7 \pm 1,6$ , UVA-PF  $4,4 \pm 0,5$

**Rohstoff (INCI)****%**A

25	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	2,50
	Stearoxy dimethicone	0,25
	Ethylhexyl stearate	12,75
	Ethylhexyl palmitate	8,00
	Isohexadecane	7,00
	hydrogenate castor oil	0,50
	Ceresin (microcrystalline wax)	1,00

B

30	Produkt aus Beispiel 2b	5,00
----	-------------------------	------

C

35	Wasser	62,00
	Sodium chloride	0,50
	Propylene glycol, diazolidinyl urea, methylparaben, propylparaben	0,50



**Herstellung:**

Phase A auf 80 °C erhitzen. Das Titandioxid (Phase B) sorgfältig in die heiße Ölphase einarbeiten. Phase C langsam unter Rühren (500 upm, (Mig-Rührer) zu Phase A/B geben. Bei 1600 upm für 2 Minuten homogenisieren. Unter Rühren ca. 300 upm) auf ca. 40 °C abkühlen und nochmals für 2 Minuten bei 1600 upm homogenisieren.

**Rezepturbeispiel 12**

Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die in gleicher Weise mit Titandioxid nach Beispiel 2a, 2b, 2c oder 2d enthalten werden (In der Tabelle jeweils als Titanium dioxide bezeichnet). Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

UV-Pearl , OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung:

Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearl™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearl sind jeweils analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht wurde.

Tabelle 1 W/O-Emulsionen (Zahlen in Gew.-%)

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
Titanium dioxide	3	2	5	10	7	4	15	1	3	3
Butylmethoxydibenzoyl-methane	5	3	2	1	2				1	1
Zinc oxide								5	2	
UV-Pearl , OMC	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffinium Liquidum	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Hexyl Laurate	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylparabene	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Water	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1- 11	1- 12	1- 13	1- 14	1- 15	1- 16	1- 17	1- 18
Titanium dioxide	3	5	2	4	3	1	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Dihydroxyacetone	5	3	2	5	1	3	7	2
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3				
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	2	2	2	2
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2				
Paraffinum Liquidum	7	7	7	7				
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7				
Hexyl Laurate	4	4	4	4				
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6				
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5				
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5				
Propylparabene	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Dicocoyl Pentyerythrityl Citrate (and) Sorbitan Sesquioleate (and) Cera Alba (and) Aluminium Stearate					6	6	6	6
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil					1	1	1	1
Zinc Stearate					2	2	2	2
Oleyl Erucate					6	6	6	6
Decyl Oleate					6	6	6	6
Dimethicone					5	5	5	5
Tromethamine					1	1	1	1
Glycerin					5	5	5	5



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Water	ad 100										

**Tabelle 2: O/W-Emulsionen, Zahlen in Gew.-%**

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
Titanium dioxide	3	2	5	2	5	2	5	2	5	3
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol						1	2	1		
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester	1	5	4		6		7		2	1
4-Methylbenzyliden Camphor	2		3		4		3		2	
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Microwax	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cetearyl Octanoate	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5	11, 5
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Oleyl Oleate	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Propylparabene	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Tromethamine			1,8							
Water	ad 100	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
Titanium dioxide	3	1	2	5	4	3	2	5
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5					
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5					
Butylmethoxydibenzoylmethane	3	3	3	3	3	3	3	3
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester	1	5	4		6		7	
Zinc oxide			2					
UV-Pearl , OMC	15	15	15	30	30	30	15	15
4-Methylbenzyliden Camphor				3				
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid					4			
Stearyl Alcohol (and) Steareth-7 (and) Steareth-10	3	3	3	3				
Glyceryl Stearate	3	3	3	3				
Microwax	1	1	1	1				
Cetearyl Octanoate	11,5	11,5	11,5	11,5				
Caprylic/Capric Triglyceride	6	6	6	6	14	14	14	14
Oleyl Oleate	6	6	6	6				
Propylene Glycol	4	4	4	4				
Glyceryl Stearate SE					6	6	6	6
Stearic Acid					2	2	2	2
Persea Gratissima					8	8	8	8
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tromethamine					1,8			
Glycerin					3	3	3	3
Water	ad 100	ad 100	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100





**Tabelle 3: Gele, Zahlen in Gew.-%**

[illegible]

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	3-11	3-12	3-13
a = aqueous gel			
Titanium dioxide	3	1	2
Benzylidene malonate polysiloxane		1	0,5
Methylene Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	1	1	0,5
Butylmethoxydibenzoylmethane	2	2	2
2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy- benzyliden)-malonsäure-bis-(2- ethyl-hexyl)ester	1	5	4
Zinc oxide			2
UV-Pearl , Ethylhexyl Mehtoxycinnamat	15	15	15
Prunus Dulcis	5	5	5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5
Caprylic/Capric Triglyceride	3	3	3
Octyldodecanol	2	2	2
Decyl Oleate	2	2	2
PEG-8 (and) Tocopherol (and) Ascorbyl Palmitate (and) Ascorbic Acid (and) Citric Acid	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Sorbitol	4	4	4
Polyacrylamide (and) C13-14 Isoparaffin (and) Laureth-7	3	3	3
Carbomer			
Propylparabene	0,0 5	0,0 5	0,0 5
Methylparabene	0,1 5	0,1 5	0,1 5
Allantoin			
Tromethamine			
Water	ad 100	ad 100	Ad 100

**Tabelle 3 (Fortsetzung)**

[illegible]

**Rezepturbelispiel 13: Sonnenschutzspray**

5	A)	CERALUTION® C; Fa. Sasol	15.0%
	B)	Produkt gemäß Beispiel 2a	5.0%
		Ethylhexyl Methoxycinnamate	4.8%
		Ethylhexyl Salicylate	4.8%
		Tocopheryl Acetate	0.6%
10		Cyclomethicone	1.0%
		C12-15 Alkyl Benzoate	2.5%
		Tridecyl Salicylate	2.5%
	C)	Water (Aqua), Deionized	38.3%
15		Water (Aqua), Deionized with 4% Avicel CL 611 (Microcrystalline Cellulose (and) Cellulose Gum)	25.0%
	D)	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben)	0.5%
20	E)	Fragrance q.s.	
25	Herstellung: Phase B wird bei Raumtemperatur unter rühren langsam zu Phase A gegeben. Danach wird Phase C zugegeben. Anschließend werden die Phasen D und E zugegeben.		
30	INCI CERALUTION® C: Aqua (and) Capric / Caprylic triglyceride (and) Glycerin (and) Cetareth-25 (and) Sodium Dicocylethylenediamine PEG-15 Sulfate (and) Sodium Lauroyl Lactylate (and) Behenyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) Glyceryl Stearate Citrate (and) Gum Arabic (and) Xanthan Gum (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) 35 Butylparaben (and) Isobutylparaben		

**Rezepturbelispiel 14: Sonnenschutzlotion (O/W); SPF 7,6 (Sun Protection Factor, Diffey Methode)**

40			%
	A		
	Stearyl Alcohol (and) Steareth-7	3,00	
	(and) Steareth-10		
	Glyceryl Stearate (and) Ceteth-20	3,00	

	Cetearyl Octanoate	15,50
	Glyceryl Stearate	3,00
	Oleyl Oleate	7,00
	Microwax	1,00
5	Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
<b>B</b>		
	Produkt nach Beispiel 2c	5,00
	Propylene Glycol	4,00
10	Konservierungsmittel	q. s.
	Wasser, demineralisiert	ad 100,00

**Herstellung:**

Titandioxid in Phase B einrühren und auf 80 °C erhitzen. Phase A auf 75 °C erhitzen. Phase B unter Rühren langsam zu Phase A geben, homogenisieren und unter Rühren abkühlen.

**Rezepturbelispiel 15: Sonnencreme ohne organ. Filter (W/O); In vitro SPF (Diffey) 32 +/- 5**

	<b>Rohstoff</b>	<b>INCI</b>	<b>[%]</b>
25	<b>A</b>		
	Wasser, demineralisiert	AQUA (WATER)	53,40
	Polyethylenglycol 400	PEG-8	4,00
	Pemulen TR-1	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,20
30	Natronlauge, 10 %ig	SODIUM HYDROXIDE	0,90
	STEPAN-MILD RM-1	SODIUM STEARYL PHTHALAMATE	1,00
	<b>B1</b>		
	Ceraphyl 368	ETHYLHEXYL PALMITATE	10,00

	Zink Oxid	ZINC OXIDE	3,00
	Imwitor 900	GLYCERYL STEARATE	0,50
	Jojobaöl	BUXUS CHINENSIS (JOJOBA OIL)	1,00
5	B2		
	Germaben II	PROPYLENE GLYCOL, DIAZOLIDINYL, UREA , METHYLPARABEN, PROPYLPARABEN	1,00
	Tegosoft TN	C12-15 ALKYL BENZOATE	15,00
	Antaron V-216	PVP/HEXADECENE COPOLYMER	2,00
10	Produkt nach Beispiel 2d		8,00

**Herstellung:**

1. Wasser in Gefäß mit Heizmöglichkeit und Rührer vorlegen (z.B. Eurostar digital mixer, IKA).
2. PEG-400 zugeben, dann Pemulen TR-1 unter rühren in die Wasserphase eintragen, bis es homogen verteilt ist.
3. Natronlauge zugeben um das Pemulen TR-1 zu aktivieren, rühren bis ein klares Gel vorliegt.
4. Aufheizen der Wasserphase bis auf 72-75°C.
5. Stepan-Mild RM1 bei 70°C mit geringer Rührgeschwindigkeit eintragen und auf 70-72°C aufheizen. Mindestens 15 Minuten bei dieser Temperatur rühren bis das Stepanmild RM1 gut verteilt ist.
6. Ölphase in einem separaten Gefäß herstellen und auf 75°C aufheizen. Bei 60°C Imwitor 900 und Jojoba Öl zugeben. Weiter aufheizen und bei 75°C Ölphase B zur Wasserphase mit erhöhter Rührgeschwindigkeit geben und 10 Minuten weiter rühren.
7. Ölphase B2 in einem weiteren Gefäß herstellen. Tegosoft TN und Antaron V-216 auf 85°C aufheizen. Bei 75°C Titandioxid zugeben und für 20 Minuten dispergieren bis gute Pigmentverteilung erreicht ist evtl. homogenisieren. Ölphase B2 zur Emulsion aus Punkt 6 geben und für 20-25 Minuten bei 72-75°C weiter emulgieren.
9. Kühlung mit moderater Rührleistung beginnen
10. Germaben II bei < 40°C unter rühren zugeben.

11. Bei  $t < 35^{\circ}\text{C}$  am U-Turax für 5 Minuten bei 5000 upm homogenisieren..
13. Auf Raumtemperatur abkühlen und entlüften
14. Über Nacht ruhen und am nächsten Tag abfüllen



**Beschreibung der Abbildungen**

**Figur 1:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Titandioxid-Kristalliten hergestellt gemäß Beispiel 1a.

5

**Figur 2:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Titandioxid-Kristalliten hergestellt gemäß Beispiel 2a.

**Figur 3:** Gehalt von 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan (BMDBM) in Formulierungen mit Titandioxid in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen gemäß Beispiel 3; Startkonzentration 3% BMDBM; (Beispiel 3a: erfindungsgemäßes Beispiel; Beispiel 3b: Vergleichsbeispiel)

10

Messpunkte: A: unmittelbar nach Herstellung der Formulierung

15

B: 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln

C: 4 Wochen Lagerung bei 5°C im Dunkeln

D: 4 Wochen Lagerung bei 40°C im Dunkeln

E: 12 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln

F: 12 Wochen Lagerung bei 5°C im Dunkeln

20

G: 12 Wochen Lagerung bei 40°C im Dunkeln

**Figur 4:** b\*-Werte (L\*a\*b\*-System; CIELab, DIN 6174) kosmetischer Formulierungen nach 3 Monaten Lagerung bei 50°C im Dunkeln gemäß Beispiel 6.

25

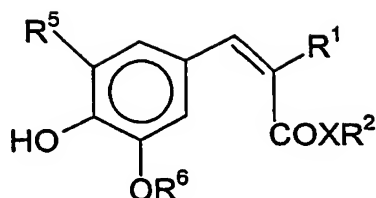
### Patentansprüche

- 5 1. Nanopartikuläres UV-Schutzmittel, welches eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass es erhältlich ist durch hydrothermale Behandlung eines nanopartikulären Metalloxids und anschließendes Aufbringen einer Siliciumdioxid-Beschichtung.
- 10 2. Nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Metalloxid im wesentlichen um Titandioxid handelt, das gegebenenfalls mit Eisen dotiert sein kann.
- 15 3. Nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallitgröße des nanopartikulären Metalloxides in dem nanopartikulären UV-Schutzmittel bestimmt nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm liegt und die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären Metalloxides bei einer Länge von 5 bis 150 nm und einer Breite von 5 bis 60 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 20 bis 60 nm und einer Breite im Bereich von 8 bis 30 nm liegen.
- 20 4. Nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumdioxid-Beschichtung bezogen auf das nanopartikuläre UV-Schutzmittel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 25 5. Nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre UV-Schutzmittel eine Partikelgröße nach der Scherrer-Methode im Bereich von 5 nm bis 100 nm, vorzugsweise im Bereich 8 bis 50 nm und insbesondere bevorzugt unterhalb von 25 nm aufweist und die im Transmissionselektronenmikroskop ermittelbaren Abmessungen des nanopartikulären UV-Schutzmittels bei einer Länge von 5 bis 160 nm und
- 30
- 35

einer Breite von 10 bis 70 nm, vorzugsweise bei einer Länge im Bereich von 30 bis 70 nm und einer Breite im Bereich von 18 bis 40 nm liegen.

- 5
6. Verfahren zur Herstellung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) ein nanopartikuläres Metalloxid hydrothermal behandelt wird und
- b) anschließend eine Siliciumdioxid-Beschichtung aufgebracht wird.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) ein nanopartikuläres Titandioxid hydrothermal behandelt wird.
- 15
8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) in einem geschlossenen Behälter bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 360°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 220°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 140 bis 200°C durchgeführt wird.
- 20
9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) als Sol-Gel-Prozess durchgeführt wird, wobei vorzugsweise eine Wasserglaslösung zu einer Suspension des Metalloxids gegeben wird.
- 25
10. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei einem im Bereich von pH = 2 bis pH = 11, vorzugsweise im Bereich von pH = 5 bis pH = 8, insbesondere bevorzugt im Bereich von pH = 6 bis pH = 7 konstant gehaltenen pH-Wert erfolgt.
- 30
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) nach vorheriger pH-Einstellung der Suspension des Metalloxides auf einen Wert von pH = 7 bis pH = 11 ohne pH-Regelung erfolgt und der pH-Wert anschließend auf einen pH = 5 bis pH = 8, vorzugsweise auf einen Wert von pH = 6 bis pH = 7 abgesenkt wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 100°C durchgeführt wird.
- 5 13. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften enthaltend mindestens ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein nanopartikuläres Metalloxid hergestellt nach einem Verfahren entsprechend mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12.
- 10 14. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine topisch anwendbare Zubereitung, vorzugsweise eine kosmetische oder dermatologische Formulierung handelt.
- 15 15. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Zubereitung ausgewählt aus der Gruppe Fasern, Textilien, einschließlich deren Beschichtungen, Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien und Verpackungen für den Schutz von Lebensmittel, Pflanzen oder technischen Gütern handelt.
- 20 16. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen organischen UV-Filter, vorzugsweise ein Dibenzoylmethanderivat, insbesondere Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan, und/oder ein Benzophenon-Derivat, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, enthält.
- 25 17. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen Selbstbräuner, vorzugsweise Dihydroxyacton oder ein Dihydroxyacetonderivat enthält.
- 30 18. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung mindestens einen Photostabilisator, vorzugsweise entsprechend der Formel III
- 35



III,

wobei

$R^1$  ausgewählt ist aus  $-C(O)CH_3$ ,  $-CO_2R^3$ ,  $-C(O)NH_2$  and  $-C(O)N(R^4)_2$ ;

X is O or NH;

$R^2$  steht für einen linearen oder verzweigten  $C_{1-30}$ -Alkylrest;

$R^3$  steht für einen linearen oder verzweigten  $C_{1-20}$ -Alkylrest;

alle  $R^4$  unabhängig voneinander stehen für H oder lineare oder verzweigte  $C_{1-8}$ -Alkylreste

$R^5$  steht für H, einen linearen oder verzweigten  $C_{1-8}$ -Alkylrest oder einen linearen oder verzweigten  $-O-C_{1-8}$ -Alkylrest und

$R^6$  steht für einen  $C_{1-8}$ -Alkylrest,

wobei es sich bei dem Photostabilisator insbesondere bevorzugt um 2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyliden)-malonsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)ester handelt, enthält.

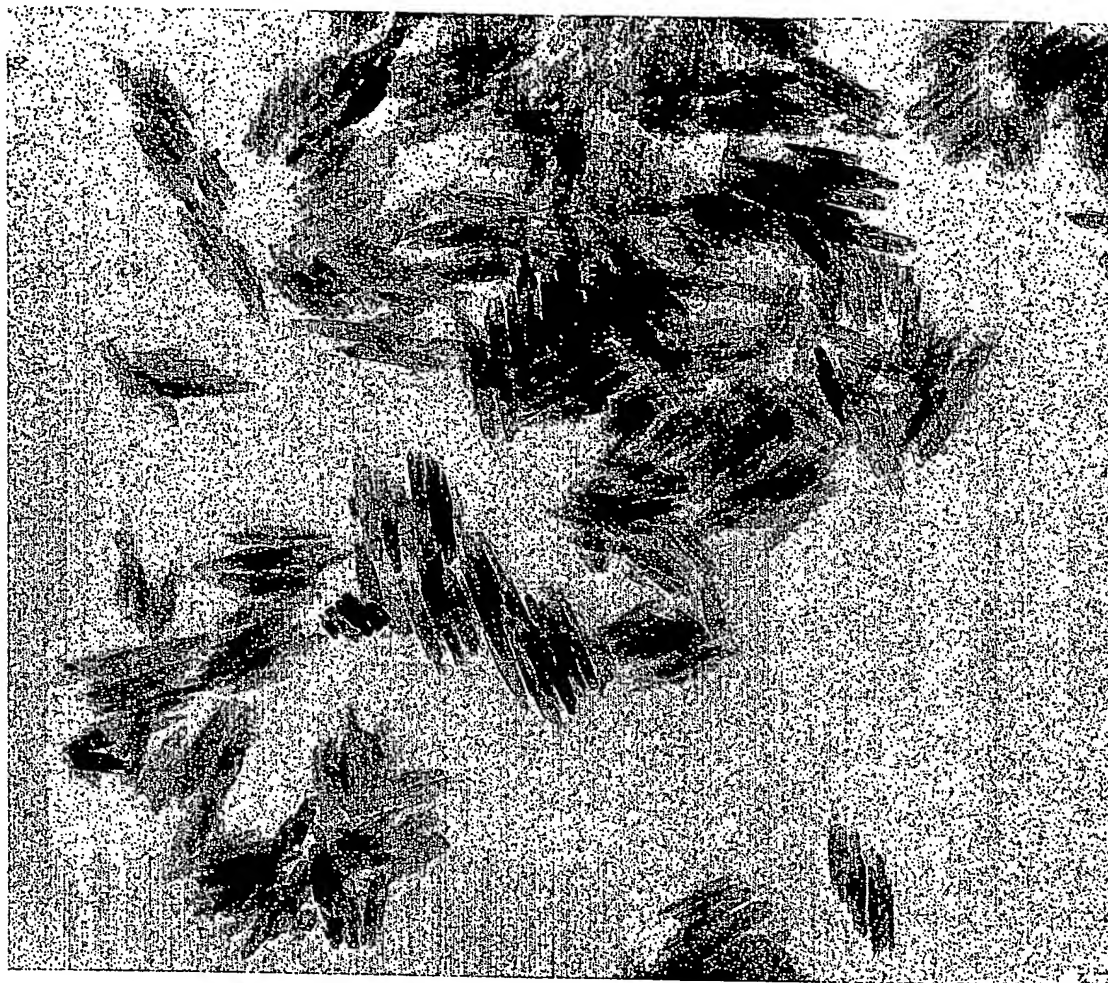
19. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung einen oder mehrere weitere UV-Filter enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe, die 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze enthält.

20. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche geeignet zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

21. Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Emulgator-freie Emulsion, vorzugsweise eine Pickering-Emulsion handelt.
- 5 22. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein nanopartikuläres UV-Schutzmittel hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeignetem Träger und ggf. weiteren Inhaltsstoffen vermischt wird.
- 10 23. Verwendung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 zur Herstellung einer Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften.
- 15 24. Verwendung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 als UV-Filter.
- 20 25. Verwendung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 zur Stabilisierung von UV-Filtern, insbesondere Dibenzoylmethan und Derivaten des Dibenzoylmethan bzw. Benzophenon und Derivaten des Benzophenon.
- 25 26. Verwendung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 zur Stabilisierung von Selbstbräunern, insbesondere Dihydroxyaceton und Derivaten des Dihydroxyaceton.
- 30 27. Verwendung eines nanopartikulären UV-Schutzmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nanopartikulären UV-Schutzmittels hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12 zur
- 35

Einarbeitung in Anstrichstoffe, Beschichtungssysteme, Folien, Verpackungen, Fasern, Textilien und Formteile aus Kautschuk oder Silikonkautschuk, wie Reifen oder Isolatoren.

.Fig. 1:



BEST AVAILABLE COPY



Fig. 2:

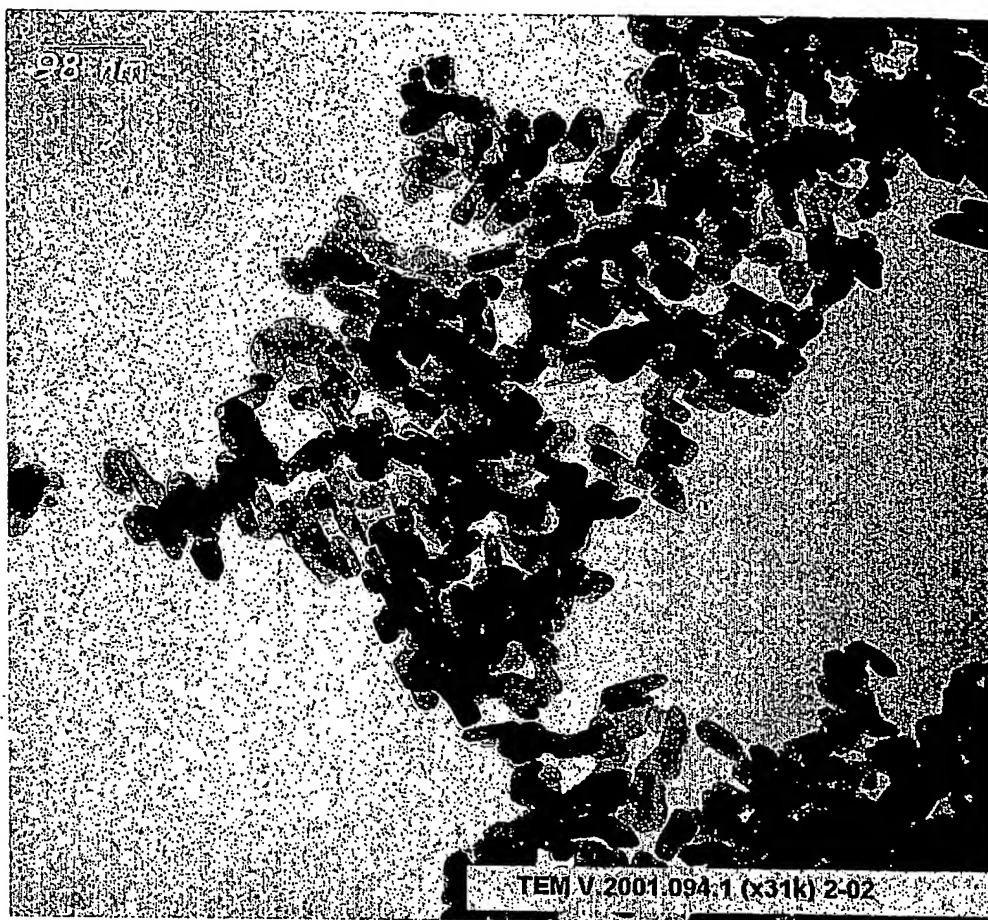


Fig. 3

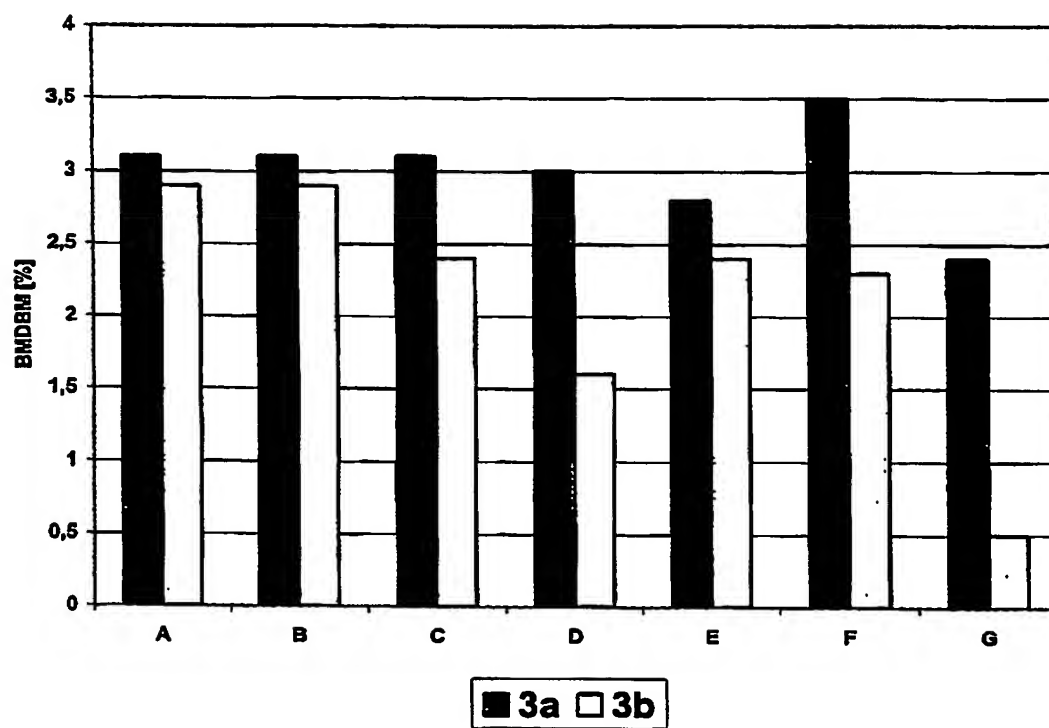
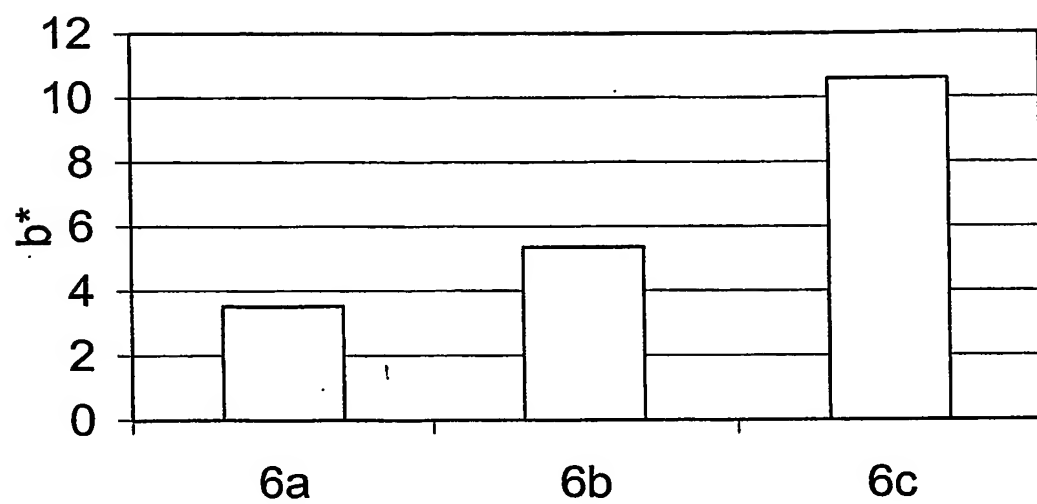


Fig. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007311

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09C1/36 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 287 807 A (SHOWA DENKO KK) 5 March 2003 (2003-03-05)  paragraphs '0002!', '0003!', '0036!' - paragraph '0049!'; examples 1-4	1-5, 13, 14, 23, 24, 27
X	EP 1 284 277 A (DEGUSSA) 19 February 2003 (2003-02-19)  paragraph '0013!' - paragraph '0017!'; claim 12; examples 1-3, 5, 6	1-5, 13, 14, 23, 24, 27
X	EP 0 988 853 A (SHOWA DENKO KK) 29 March 2000 (2000-03-29)  paragraphs '0030!' - '0035!', '0045!' - '0055!', '0057!' - '0059!', '0064!', '0067!' - '0076!'	1-7, 13, 14, 23, 24, 27
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2004

Date of mailing of the international search report

27/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007311

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/017221 A1 (HAMOR LES ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) example 1; table 1	6
A	WO 02/068544 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEM) 6 September 2002 (2002-09-06) example 1	6-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007311

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1287807	A	05-03-2003	AU 6269101 A EP 1287807 A1 CN 1441659 T WO 0193812 A1 US 2002041853 A1	17-12-2001 05-03-2003 10-09-2003 13-12-2001 11-04-2002
EP 1284277	A	19-02-2003	EP 1284277 A1 AT 280203 T DE 50104223 D1 JP 2003119006 A US 2003104198 A1	19-02-2003 15-11-2004 25-11-2004 23-04-2003 05-06-2003
EP 0988853	A	29-03-2000	AU 735388 B2 AU 6312398 A EP 0988853 A1 JP 3570730 B2 WO 9847476 A1 US 6235270 B1 JP 2004115541 A	05-07-2001 13-11-1998 29-03-2000 29-09-2004 29-10-1998 22-05-2001 15-04-2004
US 2002017221	A1	14-02-2002	AU 5532701 A AU 5532801 A CN 1429255 T CN 1430653 T EP 1292646 A2 EP 1292647 A2 JP 2003531237 T JP 2003531238 T MX PA02010113 A MX PA02010114 A WO 0179357 A2 WO 0179358 A2 US 6395081 B1	30-10-2001 30-10-2001 09-07-2003 16-07-2003 19-03-2003 19-03-2003 21-10-2003 21-10-2003 10-03-2003 10-03-2003 25-10-2001 25-10-2001 28-05-2002
WO 02068544	A	06-09-2002	US 2002165308 A1 EP 1373413 A1 MX PA03007386 A WO 02068544 A1	07-11-2002 02-01-2004 04-12-2003 06-09-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007311

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09C1/36 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 287 807 A (SHOWA DENKO KK) 5. März 2003 (2003-03-05)  Absätze '0002!, '0003!, '0036! - Absatz '0049!; Beispiele 1-4	1-5, 13, 14, 23, 24, 27
X	EP 1 284 277 A (DEGUSSA) 19. Februar 2003 (2003-02-19)  Absatz '0013! - Absatz '0017!; Anspruch 12; Beispiele 1-3, 5, 6	1-5, 13, 14, 23, 24, 27
X	EP 0 988 853 A (SHOWA DENKO KK) 29. März 2000 (2000-03-29)  Absätze '0030! - '0035!, '0045! - '0055!, '0057! - '0059!, '0064!, '0067! - '0076!  -/-	1-7, 13, 14, 23, 24, 27

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007311

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/017221 A1 (HAMOR LES ET AL) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Beispiel 1; Tabelle 1	6
A	WO 02/068544 A (MILLENNIUM INORGANIC CHEM) 6. September 2002 (2002-09-06) Beispiel 1	6-12



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1287807	A	05-03-2003	AU 6269101 A	17-12-2001
			EP 1287807 A1	05-03-2003
			CN 1441659 T	10-09-2003
			WO 0193812 A1	13-12-2001
			US 2002041853 A1	11-04-2002
EP 1284277	A	19-02-2003	EP 1284277 A1	19-02-2003
			AT 280203 T	15-11-2004
			DE 50104223 D1	25-11-2004
			JP 2003119006 A	23-04-2003
			US 2003104198 A1	05-06-2003
EP 0988853	A	29-03-2000	AU 735388 B2	05-07-2001
			AU 6312398 A	13-11-1998
			EP 0988853 A1	29-03-2000
			JP 3570730 B2	29-09-2004
			WO 9847476 A1	29-10-1998
			US 6235270 B1	22-05-2001
			JP 2004115541 A	15-04-2004
US 2002017221	A1	14-02-2002	AU 5532701 A	30-10-2001
			AU 5532801 A	30-10-2001
			CN 1429255 T	09-07-2003
			CN 1430653 T	16-07-2003
			EP 1292646 A2	19-03-2003
			EP 1292647 A2	19-03-2003
			JP 2003531237 T	21-10-2003
			JP 2003531238 T	21-10-2003
			MX PA02010113 A	10-03-2003
			MX PA02010114 A	10-03-2003
			WO 0179357 A2	25-10-2001
			WO 0179358 A2	25-10-2001
			US 6395081 B1	28-05-2002
WO 02068544	A	06-09-2002	US 2002165308 A1	07-11-2002
			EP 1373413 A1	02-01-2004
			MX PA03007386 A	04-12-2003
			WO 02068544 A1	06-09-2002